

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-214587

(43)Date of publication of application : 04.08.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 11-018189

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.01.1999

(72)Inventor : WATANABE ATSUSHI

WATANABE OSAMU

TAKEDA TAKANOBU

HATAKEYAMA JUN

OSAWA YOICHI

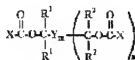
ISHIHARA TOSHINOBU

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To attain high resolution by preparing a positive resist composition using a high molecular compound obtained by putting a cross link having an acid cleavable tertiary ester skeleton between high molecular compounds which become alkali-soluble under an acid as a base resin.

SOLUTION: The positive resist composition contains (A) a high molecular compound obtained by cross linking resins which become alkali-soluble by reaction with an acid with an organic group having a tertiary ester structure and subjected to breaking of the link under the acid, (B) a radiation sensitive acid generating agent which generates the acid when irradiated and (C) an organic solvent. The structure of the cross linked organic group is represented by the formula, wherein X is a bonding part to the principal chain of a high molecular compound, R1 is 1-8C linear, branched or cyclic alkyl, R2



is H, 1-8C linear, branched or cyclic alkyl or optionally substituted phenyl, Y is a 1-20C (n+1)-valent hydrocarbon group which may contain an ether bond, (m) is 0 or 1 and (n) is a natural number of ≥ 1 .

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

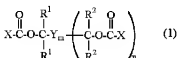
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A bridge is constructed by an organic group which has the third class ester structure in between resin which serves as alkali solubility by a reaction with acid, A positive resist composition containing a high molecular compound from which this bridge construction is cut with acid, an admiration radiation acid generator which generates acid by the exposure of (B) radiation, and the (C) organic solvent.

[Claim 2](A) The resist composition according to claim 1, wherein a bridge construction organic group of a high molecular compound of an ingredient has the structure of a following formula (1).

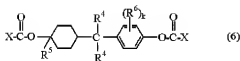
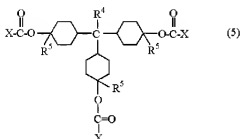
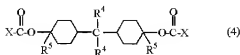
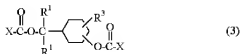
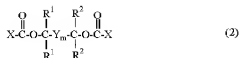
[Formula 1]



(X express a connecting part with a high molecular compound main chain among a formula, and, as for R¹, the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain or an annular alkyl group, and R² express a hydrogen atom or the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain, an annular alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group.) Y is a value (n+1) hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 which may also include an ether bond, and m shows 0 or 1. It may combine with each other and R¹, R², R¹, R² and R¹, Y, and R² and Y may form the ring. n shows one or more natural numbers.

[Claim 3](A) The resist composition according to claim 1, wherein a bridge construction organic group of a high molecular compound of an ingredient has one structure of following formula (2) - (6).

[Formula 2]



(X, R¹, R², Y, and m are the same as the above among a formula.) R³ shows the straight chain or the branched state alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4. As for a hydrogen atom or the straight chain of the carbon numbers 1-6, branched chain or an annular alkyl group, and R³, R⁴ shows the straight chain of the carbon numbers 1-6, branched chain, an annular alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group. R⁵ shows the straight chain, the branched chain, or the annular alkyl group of the carbon numbers 1-6. k is an integer of 0-4.

[Claim 4](A) The resist composition according to claim 2 or 3 in which a substructure originating in acrylic acid, methacrylic acid, or itaconic acid of a polymerization activity monomer from which O-CO-X constitutes a high molecular compound among a high molecular compound of an ingredient is shown.

[Claim 5](A) The resist composition according to claim 2 or 3 which is the bridge construction organic group which X are CH₂ and combined with a phenolic hydroxyl group of hydroxystyrene skeleton origin as a substructure of a high molecular compound main chain among a high molecular compound of an ingredient.

[Claim 6]A pattern formation method comprising:

A process of applying a resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru/ or 5 on a substrate.

A process exposed via an after-heat-treatment photo mask with a high energy beam or an electron beam with a wavelength of 250 nm or less.

A process developed using a developing solution after heat-treating if needed.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any

damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the pattern formation method which used a positive resist composition and this resist composition.

[0002]

[Description of the Prior Art]While the minuteness making of the pattern rule is called for with high integration and high-speed-izing of LSI in recent years, far ultraviolet ray lithography has been developed as ultra-fine processing technology. The photo lithography which used KrF excimer laser light and ArF excimer laser light as the light source especially is becoming art indispensable to 0.3 micrometer or less of micro-machining.

[0003]The chemical amplification mechanism developed by IBM Ito and others in this photo lithography, That is, the method of changing the dissolution rate at the time of development, and making a pattern form is indispensable by the acid by which it was generated by light serving as a catalyst, and carrying out deprotection of that in which the mask was carried out by the protective group which can be desorbed from water-soluble side chains, such as resin, from acid in the case of the positive type.

[0004]In the process in which lithography by this chemical amplification mechanism has been put in practical use, in order to acquire various process stability, many trials were made, but selection of the acid desorption protective group was one of the important factors.

[0005]As an example of an acid desorption protective group, tert-butoxycarbonyl (statements, such as JP,2-27660,B), tert-butyl (statements, such as JP,62-115440,A, J. Photopolym. Sci. Technol. 7 [3], and 507 (1994)), 2-tetrahydropyranyl (statements, such as JP,2-19847,A and JP,5-80515,A), 1-ethoxyethyl (statements, such as JP,2-19847,A and JP,4-215661,A), etc. are mentioned. These are important factors which the sensitivity to acid differs in each and govern resolution characteristics. While much more minuteness making of a pattern rule is called for, all of these acid labile groups have stopped however, being able to say that the independent or performance satisfactory only in those combination is demonstrated.

[0006]Then, the structure of cross linkage is further introduced into the protection-ized resin as a method of obtaining new high resolution nature, and the trial which improves performance is carried out. Although the trial (JP,8-256534,A) which raises definition by putting in bridge construction with acetal structure is one of them, Since this method was acetal bridge construction, its sensitivity to acid was very high, and sufficient effect was not seen when it saw from a point of definition, and the sensitivity to acid was substantially lower than an acetal like tert-butoxycarbonyl and tert-butyl in the main protective groups.

Although the trial (JP,5-113667,A) into which the bridge construction which cannot be cut with acid is put on the other hand is also reported, contrast becomes a tendency which becomes low and this is an effect of minus to resolution.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and an object of this invention is to provide the pattern formation method using the positive resist composition and this resist composition which have the high resolution which far exceeds elegance conventionally.

[0008]

[The means for solving a technical problem and an embodiment of the invention] Between the high molecular compounds which serve as alkali solubility with the acid currently used conventionally as a result of examining many things, in order that this invention person may attain the above-mentioned purpose, When the positive resist composition was prepared by using as base resin the high molecular compound into which bridge construction with the third class ester skeleton of acid cleavage nature was put, it finds out that the definition which far exceeds the conventional performance was acquired, and came to make this invention.

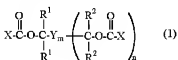
[0009] That is, this invention provides the following positive resist composition and a pattern formation method.

[0010] A bridge is constructed by the organic group which has the third class ester structure in between the resin which serves as alkali solubility by a reaction with Claim 1:(A) acid, The positive resist composition containing the high molecular compound from which this bridge construction is cut with acid, the admiration radiation acid generator which generates acid by the exposure of (B) radiation, and the (C) organic solvent.

[0011] The resist composition according to claim 1, wherein the bridge construction organic group of the high molecular compound of a Claim 2:(A) ingredient has the structure of a following formula (1).

[0012]

[Formula 3]

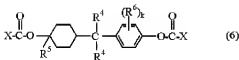
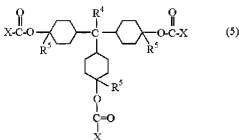
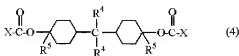
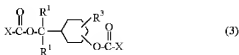
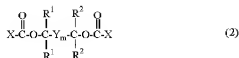


(X express a connecting part with a high molecular compound main chain among a formula, and, as for R¹, the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain or an annular alkyl group, and R² express a hydrogen atom or the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain, an annular alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group.) Y is a value (n+1) hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 which may also include an ether bond, and m shows 0 or 1. It may combine with each other and R¹, R², R¹, R² and R¹, Y, and R² and Y may form the ring. n shows one or more natural numbers.

[0013] The resist composition according to claim 1, wherein the bridge construction organic group of the high molecular compound of a Claim 3:(A) ingredient has one structure of following formula (2) - (6).

[0014]

[Formula 4]



(X, R¹, R², Y, and m are the same as the above among a formula.) R³ shows a straight chain or a branched state alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4. As for a hydrogen atom or a straight chain of the carbon numbers 1-6, branched chain or an annular alkyl group, and R⁵, R⁶ shows a straight chain of the carbon numbers 1-6, branched chain, an annular alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group. R⁸ shows a straight chain, branched chain, or an annular alkyl group of the carbon numbers 1-6. k is an integer of 0-4.

[0015] The resist composition according to claim 2 or 3 in which a substructure originating in acrylic acid, methacrylic acid, or itaconic acid of a polymerization activity monomer from which O-CO-X constitutes a high molecular compound among a high molecular compound of a Claim 4:(A) ingredient is shown.

[0016] The resist composition according to claim 2 or 3 which is the $-O-CH_2-$ basis which X are CH_2 and combined with a phenolic hydroxyl group of hydroxystyrene skeleton origin as a substructure of a high molecular compound main chain among a high molecular compound of a Claim 5(A) ingredient.

[0017] Claim 6 : A process of applying a resist composition given in any 1 paragraph of claims 1 thru-/or 5 on a substrate, A pattern formation method including a process exposed via an after-heat-treatment photo mask with a high energy beam or an electron beam with a wavelength of 250 nm or less, and a process developed using a developing solution after heat-treating if needed.

[0018] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail.

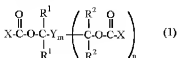
(A) A positive resist composition of high molecular compound this invention, Especially as a chemical amplification type resist composition, it is used effectively, and as a (A) ingredient, a bridge is constructed by an organic group which has the third class ester structure in between resin which serves as alkali

solubility by a reaction with acid, and a high molecular compound from which this bridge construction is cut with acid is used for base resin.

[0019]What has here the structure shown with a following formula (1) as a bridge construction organic group of the above-mentioned high molecular compound is the structure shown by following formula (2) - (6) desirable still more preferably.

[0020]

[Formula 5]



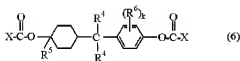
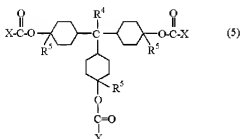
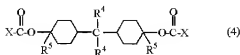
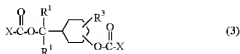
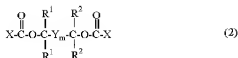
(X express a connecting part with a high molecular compound main chain among a formula, and, as for R¹, the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain or an annular alkyl group, and R² express a hydrogen atom or the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain, an annular alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group.) Y is a value (n+1) hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20 which may also include an ether bond, and m shows 0 or 1. It may combine with each other and R¹, R², R¹, R² and R¹, Y, and R² and Y may form the ring. n shows one or more natural numbers.

[0021]although n is one or more integers in the above-mentioned formula -- desirable -- 1 or 2 -- it is 1 still more preferably.

[0022]Y is a hydrocarbon group of value (n+1), therefore, in the case of n= 1, a divalent hydrocarbon group and in the case of n= 2, it is a trivalent hydrocarbon group. When Y is divalent, here as a divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, A phenylene group which may be replaced by a straight chain, branched chain or an annular alkylene group, an alkenylene group, alkynylene group (for example, an acetylenic group, a swine diyne group, etc.) or an alkyl group, an alkoxy group, halogen group, etc. can be mentioned. It may be the oxygenated hydrocarbon group which included an ether bond (-O-) in the above-mentioned divalent hydrocarbon group of an alkylene group etc. as Y. When Y is trivalent, in the above-mentioned divalent basis, a basis from which the one hydrogen atom was desorbed can be mentioned. [0023]In the above-mentioned formula, a phenyl group replaced with an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, etc. can be mentioned as a substituted phenyl group of R².

[0024]

[Formula 6]



(X, R¹, R², Y, and m are the same as the above among a formula.) R³ shows a straight chain or a branched state alkyl group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-4. As for a hydrogen atom or a straight chain of the carbon numbers 1-6, branched chain or an annular alkyl group, and R⁵, R⁴ shows a straight chain of the carbon numbers 1-6, branched chain, an annular alkyl group, substitution, or an unsubstituted phenyl group. R⁶ shows a straight chain, branched chain, or an annular alkyl group of the carbon numbers 1-6. k -- 0-4 -- it is an integer of 0 or 1 preferably. An example of a substituted phenyl group is the same as the above.

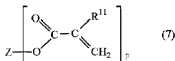
[0025] A high molecular compound with bridge construction of this invention can be obtained by the following two methods. Multivalent acrylic acid series ester in which one has the (1) third class ester structure, (2) Phenols for obtaining character which serves as alkali solubility by a reaction with acid, A monomer with carboxylic acid protected by phenols protected by acidolysis nature protective group, carboxylic acid, or acidolysis nature protective group, (3) Inside of a monomer which does not participate in dissolution rate change by acid for giving other character, i.e., base adhesion, etching-proof nature, etc. if needed, (1) Are an ingredient, (2) ingredients or (1) ingredient, (2) ingredients, and (3) ingredients the method of carrying out copolymerization, and another, To a high molecular compound which serves as alkali solubility by a reaction with acid with a phenol skeleton or a carboxylic acid side chain with a compound with the third class ester structure from which a molecule is cut by a reaction with acid. Both ends are the methods of introducing bridge construction for a molecule activated with halogen etc. under existence of alkali etc.

[0026] When using copolymerization, a multivalent acrylic acid series ester monomer with the third class

ester structure of (1) ingredient has a preferred thing with structure of a formula (7), and Z is an organic group more than divalent [divalent at least one or more of the ends which form an ester bond are the third class carbon]. This can be easily obtained by making a halogenide or anhydrides with a mother nucleus of Z, such as polyhydric alcohol, acrylic acid, methacrylic acid, and itaconic acid, react under existence of triethylamine, dimethylaniline, pyridine- dimethylamino pyridine, etc.

[0027]

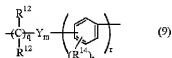
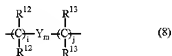
[Formula 7]



[0028]R¹¹ in a formula shows a hydrogen atom, a methyl group, or CH₂ COOH group. p is two or more natural numbers — desirable — 2-3 — it is 2 more preferably. As a suitable structure of Z, the structure of a formula (8) or a formula (9) is mentioned.

[0029]

[Formula 8]



[0030]R¹² in the above-mentioned formula (8) and (9) The straight chain of the carbon numbers 1-8, It is branched chain or an annular alkyl group, and, as for a hydrogen atom or the straight chain of the carbon numbers 1-8, branched chain or an annular alkyl group, and R¹⁴, R¹³ shows the straight chain, the branched chain, or the annular alkyl group of the carbon numbers 1-8.

[0031]It may combine with each other and R¹², R¹³, and Y may form a ring, i — one or more natural numbers and j — zero or more integers and q — one or more natural numbers and r — one or more natural numbers and s — the integer of 0-4 — it is 0 or 1 preferably. Y and m show the same meaning as the above.

[0032]It has the following, using polyhydric alcohol with the mother nucleus of the above-mentioned Z as a commercial thing. In a saturated-fat fellows system, 2,5-dimethyl-2,5-hexane-diol, 2,7-dimethyl-2,7-octanediol, the 3,6-dimethyl- 3,6-octanediol, Triacetone diol, a 2-[tetrahydrofuran 2-yl [5-(1-hydroxy-1-methylethyl)-]]-propan-2-ol, etc., As a thing of an unsaturation aliphatic series system, 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol, 2,7-dimethyl- 3,5-octadiyne- 2,7-diol, 3,6-dimethyl- 4-octyne-3,6-diol, 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, 1,1'-ECHINI range cyclohexanol, 1,4-dicyclohexano yl diacetylene, 3,8-dimethyl- 4,6-decadiyne- 3,8-diol, 4,7-dimethyl- 5-crepe-de-Chine 4,7-diol, 1,4-bis(1'-hydroxy cyclopentyl)-1,3-swine diyne, etc. further as a thing of an aromatic system, alpha, alpha, and alpha'alpha' -tetramethyl 1,4-benzenedimethanol, alpha, alpha, alpha', alpha'-tetramethyl 1,3-benzenedimethanol etc. are mentioned. A SOBURE roll, menthonaphtene diol, terpin, etc. which are terpenes with 2-hydroxypropenyl

group can be used as alcohol with the mother nucleus of Z.

[0033] A compound with a mother nucleus of Z can be easily compounded also by carrying out nucleophilic addition of the suitable alkylating agent for others and ester or ketone, although it can obtain as a reagent in this way. As an example of ester, although oxalic acid ester, malonic ester, succinate, glutaric acid ester, adipate, α -ketoglutaric acid ester, phthalic ester, benzene tricarboxylic acid ester, etc. are mentioned, it is not limited to these. Although each chloride of methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, sec-butyl, pentyl, isopentyl, sec-pentyl, cyclopentyl, hexyl, and cyclohexyl, a bromide, etc. are mentioned as an alkylating agent, it is not limited to these. As for a thing desirable as this nucleophilic addition, the Grignard (Grignard) reaction, the Barbier (Barbier) reaction, etc. are mentioned.

[0034] In order to acquire structure which R^{12} of a formula (8) combined, nucleophilic addition of a divalent alkylating agent to cyclic ketone is mentioned. As ketone used for this reaction, although cyclobutanone, cyclopentanone, cyclohexanone, cycloheptanone, etc. are mentioned, it is not limited to these. Although 1,4-dichlorobutane, 1,5-dichloropentane, 1,6-dichlorohexane or its bromide, acetylene disodium, swine diyne disodium, etc. are mentioned as an alkylating agent, it is not limited to these. In order to acquire structure which Y and R^{12} combined, it is obtained by nucleophilic addition of an alkylating agent to annular diketone. As cyclic ketone, 1 and 4-cyclohexanedione etc. are mentioned and an alkylating agent is the same as that of the above.

[0035] Although the benzene ring of a polyhydric phenol derivative can be returned and it can be considered as a hydroxy cyclohexane ring, a derivative in which a phenol skeleton remained in part can also be obtained. After oxidizing with chromic acid, hypochlorous acid, etc. and making alcohol moiety of these compounds into ketone, polyhydric alcohol with a mother nucleus of Z is obtained also by considering it as the third class alcohol according to nucleophilic alkylation. Although bisphenol A, 1,1,1-tris(4'-hydroxyphenyl) ethane, etc. are mentioned as an example of polyhydric phenol, it is not limited to these.

[0036] Next, in order to obtain character which serves as alkali solubility by a reaction with acid of (2) ingredients, As a monomer with carboxylic acid protected by phenols, phenols protected by acidolysis nature protective group, carboxylic acid, or acidolysis nature protective group, 4-hydroxystyrene, 3-hydroxystyrene, 4-hydroxy- α -methylstyrene, 4-t-butoxystyrene, 3-t-butoxystyrene, 4-t-butoxy- α -methylstyrene, 4-(1'-ethoxy-ethoxy) styrene, 3-(1'-ethoxy-ethoxy) styrene, 4-(1'-ethoxy-ethoxy)- α -methylstyrene, 4-(1'-ethoxy-propoxy) styrene, 3-(1'-ethoxy-propoxy) styrene, 4-(1'-ethoxy-propoxy)- α -methylstyrene, 4-(1'-cyclohexyl-ethoxy) styrene, 3-(1'-cyclohexyl-ethoxy) styrene, 4-(1'-cyclohexyl-ethoxy)- α -methylstyrene, 4-(1'-butoxy-ethoxy) styrene, 3-(1'-butoxy-ethoxy) styrene, 4-(1'-butoxy-ethoxy)- α -methylstyrene, 4-t-butoxycarbonyloxy styrene, 3-t-butoxycarbonyloxy styrene, 4-t-butoxycarbonyloxy α -methylstyrene, 4-tetrahydropyranyl styrene, 3-tetrahydropyranyl styrene, 4-tetrahydropyranyl α -methylstyrene, 4-tetrahydrofuranyl styrene, 3-tetrahydrofuranyl styrene, 4-tetrahydrofuranyl α -methylstyrene, Acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, and acrylic acid-t-butyl, Methacrylic acid-t-butyl, itaconic acid di-t-butyl, acrylic acid-t-amyl, Methacrylic acid-t-amyl, itaconic acid di-t-amyl, acrylic acid-1-alkyl cyclopentyl, Methacrylic acid-1-alkyl cyclopentyl, itaconic acid di-1-alkyl cyclopentyl, Acrylic acid-1-alkyl cyclohexyl, methacrylic acid-1-alkyl cyclohexyl, Itaconic acid di-1-alkyl cyclohexyl, acrylic acid-1-alkyl cyclopentenyl, Methacrylic acid-1-alkyl cyclopentenyl, itaconic acid di-1-alkyl cyclopentenyl, acrylic

acid-1-alkyl cyclohexenyl, methacrylic acid-1-alkyl cyclohexenyl, Itaconic acid di-1-alkyl cyclohexenyl, alkyl acrylate adamantyl, Alkyl methacrylate adamantyl, norbornene carboxylic acid-t-butyl, Norbornene carboxylic acid-t-amyl, norbornene carboxylic acid-1-alkyl cyclopentyl, Norbornene carboxylic acid-1-alkyl cyclohexyl, norbornene carboxylic acid-t-amyl, Although norbornene carboxylic acid-1-alkyl cyclopentyl, norbornene carboxylic acid-1-alkyl cyclohexyl, norbornene carboxylic acid-1-alkyl cyclopentenyl, norbornene carboxylic acid-1-alkyl cyclohexenyl, etc. are mentioned, It is not limited to these. Although these monomers can also mix and use three or more sorts, It is required to include a monomer with the carboxylic acid protected as the above-mentioned (2) ingredient by phenols or an acidolysis nature protective group protected by acidolysis nature protective group, and it is required to include phenols or carboxylic acid which is not protected.

[0037](3) In order to give etching-proof nature, other character, i.e., base adhesion, etc. if needed for an ingredient, As a monomer which does not participate in dissolution rate change by acid, or a monomer which does not participate in a reaction with acid, Styrene, methoxy styrene, and ethoxystyrene, propoxystyrene, Alkoxy styrene, such as isopropoxy styrene, methylcarboxystyrene, Alkoxy carboxystyrene, such as ethylcarboxystyrene, propoxycarboxystyrene, and isopropoxy carboxystyrene. Although norbornene derivatives, such as hydroxyalkoxy styrene, such as 2-hydroxyethoxystyrene and 2-hydroxypropoxystyrene, a maleic anhydride, norbornene, hydroxy norbornene, and dihydroxy norbornene, etc. are mentioned, It is not limited to these. Even if these monomers are independent, they can also mix and use two or more sorts.

[0038]content of a unit based on a monomer of (1) since sufficient effect cannot be acquired in copolymerization if gelling is caused and it is too small, when too large although monomer of (1) ingredient is based also on reaction condition ingredient — usually — 0.1 – 10-mol % — they are 0.2 – 8-mol % still more preferably. If content of a unit based on (3) ingredients is too high, dissolution contrast will fall and also alkali development property will be spoiled. then — usually — less than 90 mol % — it is less than 70 mol % preferably, and it is not necessary to combine and to contain depending on the purpose content of a unit based on (2) ingredients — 10 – 99.9-mol %, although it is 30 – 99.8-mol % still more preferably, (2) As for content of a unit based on a monomer with carboxylic acid protected by phenols and an acidolysis nature protective group which were protected by acidolysis nature protective group, it is preferred among an ingredient 2–50-mol % and that it is 5–40-mol % especially.

[0039]Radical initiators, such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, 2,2'-azobis butyronitrile, 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid), and 2,2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), can perform a polymerization reaction. As a solvent, although a tetrahydrofuran (THF), 1,4-dioxane, toluene, chlorobenzene, etc. are mentioned, it is not limited to these reaction conditions.

[0040]Although a molecular weight can be controlled by a reaction condition etc., it is preferred that it is the range of the weight average molecular weight 5000–80000.

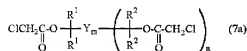
[0041]On the other hand, there is the following in a method of putting in bridge construction, after obtaining a high molecular compound without bridge construction. To a high molecular compound which serves as alkali solubility by a reaction with acid with a phenol skeleton or a carboxylic acid side chain with a compound with the third class ester structure from which a molecule is cut by a reaction with acid. Both ends are the methods of introducing bridge construction for a molecule activated with halogen etc. under existence of alkali etc. In this case, a high molecular compound which performed copolymerization without

putting in a monomer of (1) ingredient among monomers used by the above-mentioned copolymerization can be used for a high molecular compound used.

[0042] A high molecular compound of a polyhydroxy styrene system obtained by acidolysis of anionic polymerization and its output can also be used. In this case, as a monomer used by anionic polymerization, 4-*t*-butoxystyrene, 3-*t*-butoxystyrene, alpha-methyl-4-*t*-butoxystyrene, styrene, alkoxy styrene that is not decomposed with acid, etc. are mentioned. Also in this case, an introduction rate of bridge construction has restriction and it is especially preferred to a monomeric unit that it is [0.2-8 mol] % 0.1-10-mol%. For this reason, a high molecular compound which does not have alkoxy styrene decomposed from neither styrene nor acid in a polymerization unit is received, It is preferred to add a compound (dissolution controlling agent) which controls a dissolution rate of resin to alkali which protects a phenolic hydroxyl group, and controls solubility over alkali by a protective group decomposed with acid, or is mentioned later. As a protective group of a phenolic hydroxyl group, For example, *t*-butoxy group, a *t*-butoxycarbonyl group, *t*-friend ROKISHI carbonyl group, A 1-methoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl group, a 1-*n*-propoxyethyl group, 1-isopropoxy ethyl group, a 1-*n*-butoxyethyl group, 1-isobutoxyethyl group, A 1-*sec*-butoxyethyl group, a 1-*tert*-butoxyethyl group, A 1-*tert*-friend ROKISHI ethyl group, a 1-ethoxy-*n*-propyl group, A 1-cyclohexyloxyethyl group, methoxy propyl group, and ethoxypropyl group, Straight chain shape or branched state acetal groups, such as a 1-methoxy-1-methyl-ethyl group and a 1-ethoxy-1-methyl-ethyl group, Cyclic acetal groups, such as a tetrahydrofuranyl group and a tetrahydropyranyl group, etc. are mentioned, and after decomposing, as what carboxylic acid produces, For example, *t*-butoxy carbonylmethyl group, *t*-friend ROKISHI carbonylmethyl group, 1-ethoxyethoxy carbonylmethyl group, 2-tetrahydropyranyloxy carbonylmethyl group, 2-tetrahydrofuranyloxy carbonyl methyl group, 1-alkyl cyclopentyloxy carbonylmethyl group, 1-alkyl cyclohexyloxy carbonylmethyl group, 1-ARUKIRUSHIKURO pentenyl oxycarbonyl methyl group, 1-alkyl cyclohexenyl oxycarbonyl methyl group, etc. are mentioned. The third class alkyl group of the carbon numbers 4-20 as an acid labile group and each alkyl group can also use a trialkylsilyl group of the carbon numbers 1-6, respectively.

[0043] As a molecule by which both ends are activated with halogen etc., a compound shown with a following formula (7a) is mentioned with the third class ester compound from which a molecule is cut by a reaction with the above-mentioned acid.

[Formula 9]



(R¹, R², Y, m, and n are the same as that of the above.)

[0044] Introduction of a crosslinking group can be performed by heating what haloacetic-acid-ized the third class of multivalent alcohol by halogenation haloacetic acid, the third class amine, etc. in solvents, such as the bottom of base existence, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, and dimethyl sulfoxide. As a base, carbonate, such as the third class amines and potassium carbonate, etc. can be used. Although the protective group which can be introduced by this reaction condition, for example, alkoxy carbonylmethyl, and alkoxy carbonyls can be introduced simultaneously, it can introduce independently also to the already

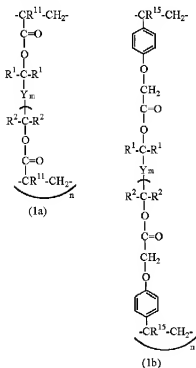
protected high molecular compound.

[0045] Thus, the obtained high molecular compound has a unit based on (3) ingredients, and the same unit by the above (1), (2) ingredients, and also necessity, and the introduction rate of the unit and weight average molecular weight are the same as that of the above.

[0046] (A) Although it is preferred to have a bridge construction organic group of a formula (1) mentioned above, especially a bridge construction organic group of formula (2) – (6) as for a high molecular compound of an ingredient, In this case, a mode combined with acrylic acid, methacrylic acid, or itaconic acid as a substructure of a high molecular compound main chain as an ester bond or a mode united via a phenolic hydroxyl group and methylene of hydroxystyrene skeleton origin as a substructure of a high molecular compound main chain is preferred. That is, it is preferred a formula (1a) and to make [in the case of the former] it into a formula (1b) and a unit with especially a formula (2b) – (6b) a bridge construction organic group especially in the case of a formula (2a) – (6a) the latter.

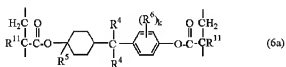
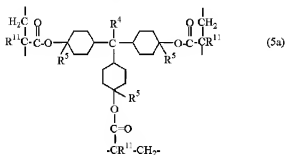
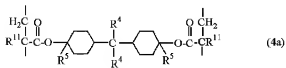
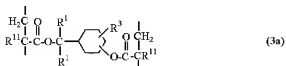
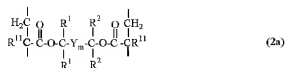
[0047]

[Formula 10]



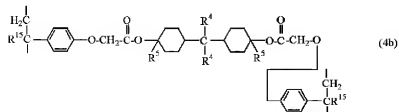
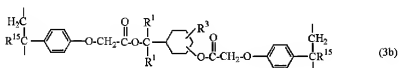
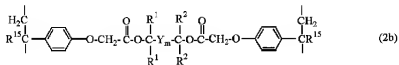
[0048]

[Formula 11]



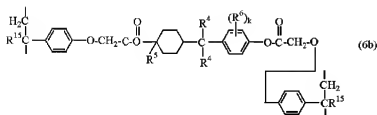
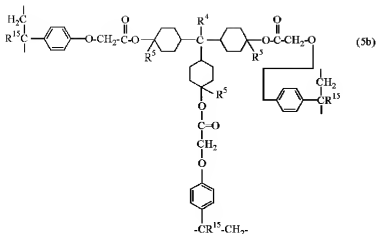
[0049]

[Formula 12]



[0050]

[Formula 13]



[0051] R¹⁵ shows a hydrogen atom or a methyl group. R¹, R², R¹¹, Y, m, and n are the same as that of the above.

[0052] (B) As a radiation-sensitive acid generator radiation-sensitive acid generator, The onium salt of a following general formula (10), the diazomethane derivative of a formula (11), the griot KISHIMU derivative of a formula (12), a beta-keto sulfone derivative, a disulfon derivative, a nitrobenzyl sulfonate derivative, a sulfonic ester derivative, an imidyl sulfonate derivative, etc. are mentioned.

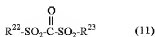
(R²¹)_aM⁺K⁻ (10)

however, R²¹ — straight chain shape of the carbon numbers 1–12, and a branched state or annular alkyl group. An aryl group of the carbon numbers 6–12 or an aralkyl group of the carbon numbers 7–12 is expressed, M⁺ expresses iodonium or sulfonium, K⁻ expresses non-nucleophilicity opposite ion, and a is 2 or 3.

[0053] As an alkyl group of R²¹, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a cyclohexyl group, a 2-oxocyclohexyl group, a norbornyl group, an adamantyl group, etc. are mentioned. As an aryl group, a phenyl group, p-methoxyphenyl group, m-methoxyphenyl group, o-methoxyphenyl group, an ethoxy phenyl group, a p-tert-butoxy phenyl group, Alkoxyphenyl groups, such as an m-tert-butoxy phenyl group, 2-methylphenyl group, Alkylphenyl groups, such as 3-methylphenyl group, 4-methylphenyl group, an ethyl phenyl group, a 4-tert-buthylphenyl group, 4-buthylphenyl group, and a dimethylphenyl group, are mentioned. Benzyl, a phenethyl group, etc. are mentioned as an aralkyl group. As non-nucleophilicity opposite ion of K⁻, Halide ion, such as chloride ion and bromide ion, triflate, 1,1,1-trifluoroethane sulfonate, Fluoro alkyl sulfonate, such as nonafluorobutane sulfonate, Alkyl sulfonate, such as aryl sulfonate, such as tosylate, benzene sulfonate, 4-fluorobenzene sulfonate, and 1,2,3,4,5-pentafluoro benzene sulfonate, mesylate, and butane sulfonate, is mentioned.

[0054]

[Formula 14]

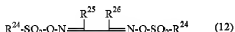


(However, R^{22} and R^{23} express the straight chain shape of the carbon numbers 1–12, a branched state or annular alkyl group or an alkyl halide group, the aryl group of the carbon numbers 6–12, an aryl halide group, or the aralkyl group of the carbon numbers 7–12.)

[0055] As an alkyl group of R^{22} and R^{23} , a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, an amyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, a norbornyl group, an adamantyl group, etc. are mentioned. As an alkyl halide group, a trifluoromethyl group, 1 and 1, 1-trifluoroethyl group, 1 and 1, 1-trichloroethyl group, a nonafluorobutyl group, etc. are mentioned. As an aryl group, a phenyl group, p-methoxyphenyl group, m-methoxyphenyl group, o-methoxyphenyl group, an ethoxy phenyl group, a p-tert-butoxy phenyl group, Alkoxyphenyl groups, such as an m-tert-butoxy phenyl group, 2-methylphenyl group, Alkylphenyl groups, such as 3-methylphenyl group, 4-methylphenyl group, an ethyl phenyl group, a 4-tert-buthylphenyl group, 4-buthylphenyl group, and a dimethylphenyl group, are mentioned. As an aryl halide group, a fluorobenzene group, a chlorobenzene group, a 1,2,3,4,5-pentafluoro benzene group, etc. are mentioned. Benzyl, a phenethyl group, etc. are mentioned as an aralkyl group.

[0056]

[Formula 15]



(However, R^{24} , R^{25} , and R^{26} express the straight chain shape of the carbon numbers 1–12, a branched state or annular alkyl group or an alkyl halide group, the aryl group of the carbon numbers 6–12, an aryl halide group, or the aralkyl group of the carbon numbers 7–12.) When it may combine with each other, R^{25} and R^{26} may form cyclic structure and it forms cyclic structure, R^{25} and R^{26} express the straight chain shape or the branched state alkylene group of the carbon numbers 1–6, respectively.

[0057] The basis same as the alkyl group of R^{24} , R^{25} , and R^{26} , an alkyl halide group, an aryl group, an aryl halide group, and an aralkyl group as what was explained by R^{22} and R^{23} is mentioned. As an alkylene group of R^{25} and R^{26} , a methylene group, ethylene, a propylene group, a butylene group, a hexylene group, etc. are mentioned.

[0058] Specifically, for example Trifluoromethanesulfonic acid diphenyliodonium, Trifluoromethanesulfonic acid (p-tert-butoxyphenyl) phenyliodonium, P-toluenesulfonic-acid diphenyliodonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxyphenyl) phenyliodonium, Trifluoromethanesulfonic acid triphenylsulfonium, diphenyl trifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, Bis(p-tert-butoxyphenyl)phenyl trifluoromethanesulfonate sulfonium, Tristrifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxyphenyl) diphenyl sulfonium, P-toluenesulfonic-acid bis(p-tert-butoxyphenyl)phenyl sulfonium, P-toluenesulfonic-acid tris (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, nonafluorobutane sulfonic acid triphenylsulfonium, butanesulfonic acid triphenylsulfonium, Trifluoromethanesulfonic acid trimethyl

sulfonium, p-toluenesulfonic-acid trimethyl sulfonium, Cyclohexylmethyl trifluoromethanesulfonate (2-oxocyclohexyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid cyclohexylmethyl (2-oxocyclohexyl) sulfonium, Trifluoromethanesulfonic acid dimethylphenyl sulfonium, p-toluenesulfonic-acid dimethylphenyl sulfonium, Trifluoromethanesulfonic acid dicyclohexyl phenyl sulfonium, Onium salt, such as p-toluenesulfonic-acid dicyclohexyl phenyl sulfonium, Bis(benzenesulphonyl)diazomethane, bis(p-tosyl)diazomethane, Bis(xylenesulfonyl)diazomethane, bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, Bis(cyclopentylsulfonyl)diazomethane, bis(n-butylsulfonyl)diazomethane, Bis(isobutylsulfonyl)diazomethane, bis(sec-butylsulfonyl)diazomethane, bis(n-propylsulfonyl)diazomethane, bis(isopropylsulfonyl)diazomethane, Bis(tert-butylsulfonyl)diazomethane, bis(n-amylsulfonyl)diazomethane, Bis(isoamylsulfonyl)diazomethane, bis(sec-amylsulfonyl)diazomethane, Bis(tert-amylsulfonyl)diazomethane, 1-cyclohexylsulfonyl 1-(tert-butylsulfonyl) diazomethane, 1-cyclohexylsulfonyl 1-(tert-amylsulfonyl) diazomethane, Diazomethane derivatives, such as 1-tert-amyl sulfonyl 1-(tert-butylsulfonyl) diazomethane, Bis-o-(p-tosyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(p-tosyl)-alpha-diphenyl griot KISHIMU, Bis-o-(p-tosyl)-alpha-dicyclohexyl griot KISHIMU, Bis-o-(p-tosyl)-2,3-pentanedione griot KISHIMU, Bis-o-(p-tosyl)-2-methyl-3,4-pentanedione griot KISHIMU, bis-o-(n-butanefulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(n-butanefulfonyl)-alpha-diphenyl griot KISHIMU, Bis-o-(n-butanefulfonyl)-alpha-dicyclohexyl griot KISHIMU, Bis-o-(n-butanefulfonyl)-2,3-pentanedione griot KISHIMU, Bis-o-(n-butanefulfonyl)-2-methyl-3,4-pentanedione griot KISHIMU, Bis-o-(methanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(trifluoromethane sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(1,1,1-trifluoroethanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(tert-butanefulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(perfluoro octanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(cyclohexanesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Bis-o-(benzenesulphonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(p-fluorobenzenesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, Griot KISHIMU derivatives, such as bis-o-(p-tert-butylbenzenesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, bis-o-(xylenesulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, and bis-o-(camphor sulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, 2-cyclohexylcarbonyl 2-(p-tosyl) propane, beta-keto sulfone derivatives, such as 2-isopropylcarbonyl 2-(p-tosyl) propane, Disulfon derivatives, such as diphenyldisulfon and dicyclohexyl disulfon, Nitrobenzyl sulfonate derivatives, such as p-toluenesulfonic-acid 2,6-dinitrobenzyl and p-toluenesulfonic-acid 2,4-dinitrobenzyl, 1,2,3-tris(methane sulfonyloxy) benzene, 1,2,3-tris(trifluoromethane sulfonyloxy) benzene, Sulfonic ester derivatives, such as 1,2,3-tris(p-toluenesulfonyloxy) benzene, Phthalimideyl- triflate, phthalimideyl- tosylate, 5-norbornene 2,3-dicarboxyimide yl- triflate, Although imidyl- sulfonate derivatives, such as 5-norbornene 2,3-dicarboxyimide yl- tosylate and 5-norbornene 2,3-dicarboxyimide yl- n-butyl sulfonate, etc. are mentioned, trifluoromethanesulfonic acid triphenylsulfonium, Diphenyl trifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, Tris(trifluoromethanesulfonate (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, P-toluenesulfonic-acid triphenylsulfonium, p-toluenesulfonic-acid (p-tert-butoxyphenyl) diphenyl sulfonium, Onium salt, such as p-toluenesulfonic-acid tris (p-tert-butoxyphenyl) sulfonium, Bis(benzenesulphonyl)diazomethane, bis(p-tosyl)diazomethane, Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane, bis(n-butylsulfonyl)diazomethane, Bis(isobutylsulfonyl)diazomethane, bis(sec-butylsulfonyl)diazomethane, Bis(n-propylsulfonyl)diazomethane, bis(isopropylsulfonyl)diazomethane,

Griot KISHIMU derivatives, such as diazomethane derivatives, such as bis(tert-butylsulfonyl)diazomethane, bis-o-(p-tosyl)-alpha-dimethylglyoxime, and bis-o-(n-butanefulfonyl)-alpha-dimethylglyoxime, are used preferably. The above-mentioned acid generator can use one sort combining independent or two sorts or more. Although onium salt is excellent in the rectangle disposition top effect and a diazomethane derivative and a griot KISHIMU derivative are excellent in a standing wave reduction effect, it is possible by combining both to tune a profile finely.

[0059] Loadings of an acid generator to 100 copies (it is [a weight section and the following] the same) of all the base resin 0.2–15 copies, It may be preferred to consider it as 0.5–8 copies especially, if less than 0.2 copy, there may be few acid yields at the time of exposure, sensitivity and resolution may be inferior, and if it exceeds 15 copies, transmissivity of resist may fall, and resolution may be inferior.

[0060] (C) Any may be sufficient as long as it is an organic solvent which can dissolve an acid generator, base resin, a dissolution controlling agent, etc. as an organic solvent of the (C) ingredient used by organic solvent this invention. As such an organic solvent, for example Ketone, such as cyclohexanone and methyl-2-n-amy ketone. 3-methoxybutanol, 3-methyl-3-methoxybutanol, 1-methoxy-2-propanol, Alcohols, such as 1-ethoxy-2-propanol, propylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol wood ether, Ether, such as diethylene glycol dimethyl ether, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, ethyl lactate, Ethyl pyruvate, butyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, Although ester species, such as 3-ethoxyethyl propionate, acetic acid tert-butyl, propionic acid tert-butyl, and propylene glycol mono-tert-butyl ether acetate, is mentioned, and these one sort can be used for independent or two sorts or more, mixing, It is not limited to these. Diethylene glycol dimethyl ether and 1-ethoxy-2-propanol the solubility of an acid generator in resist components excels [2-propanol] in this invention most also in these organic solvents, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate which is a safe solvent besides ethyl lactate, and its partially aromatic solvent are used preferably.

[0061] Following additive agent (D) – (H) can be added to a resist composition of this invention if needed.

[0062] (D) A basic compound basic compound is suitable and a compound which can control a diffusion rate at the time of acid by which it is generated from an acid generator being spread in a resist film by combination of such a basic compound. It is controlled by diffusion rate of acid in inside of a resist film, and resolution improves, and control a sensitivity variation after exposure, or, a substrate and environment dependency can be lessened and an exposure margin degree, a pattern profile, etc. can be improved (JP,5-232706,A.) Statements, such as 5-249683, 5-158239, 5-249662, 5-257282, 5-289322, and a 5-289340 gazette.

[0063] As such a basic compound, the fatty amines of the first class, the second class, and the third class. Mixed amines, aromatic amine, heterocyclic amine, a nitrogen-containing compound that has a carboxy group, Although a nitrogen-containing compound which has a sulfonyl group, a nitrogen-containing compound which has a hydroxy group, a nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, an alcoholic nitrogen-containing compound, an amide derivative, an imide derivative, etc. are mentioned, especially fatty amine is used suitably.

[0064] As first-class fatty amines, specifically Ammonia, methylamine, Ethylamine, n-propylamine, isopropylamine, n-butylamine, Isobutyl amine, a sec-butylamine, a tert-butylamine, Pentylamine, tert-amy

amine, cyclopentyl amine, Hexylamine, cyclohexylamine, heptyl amine, octyl amine, They are illustrated by nonyl amine, decyl amine, dodecyl amine, Sept Iles amine, methylenediamine, ethylenediamine, tetraethylenepentamine, etc., and as fatty amines of the second class, Dimethylamine, diethylamine, di-*n*-propylamine, diisopropylamine, Di-*n*-butylamine, diisobutylamine, a di-*sec*-butylamine, Dipentylamine, JISHIKURO pentylamine, dihexyl amine, dicyclohexylamine, Diheptylamine, dioctyl amine, dinonyl amine, didecyl amine, Didodecyl amine, JISECHIRU amine, N,N-dimethylmethylenediamine, N,N-dimethylethylenediamine, N,N-dimethyltetraethylenepentamine, etc. are illustrated, and as fatty amines of the third class Trimethylamine. Triethylamine, tri-*n*-propylamine, triisopropyl amine, Tri-*n*-butylamine, a TORIISO butylamine, a tri-*sec*-butylamine, Tripentylamine, tricyclo pentylamine, trihexyl amine, Tricyclo hexylamine, triheptyl amine, trioctylamine, TORINO nil amine, tridecyl amine, tridodecylamine, Tori Sept Iles amine, N,N,N,N'-tetramethyl methylenediamine, N,N,N,N'-tetramethylethylenediamine, N,N,N,N'-tetramethyl tetraethylenepentamine, etc. are illustrated.

[0065]As mixed amines, dimethylethylamine, methylethyl propylamine, benzylamine, phenethylamine, benzyldimethylamine, etc. are illustrated, for example. As an example of aromatic amine and heterocyclic amine, an aniline derivative (for example, aniline, N-methylaniline, and N-ethylaniline.) N-propylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, ethylaniline, propylaniline, Trimethyl aniline, 2-nitroaniline, 3-nitroaniline, 4-nitroaniline, 2,4-dinitroaniline, 2,6-dinitroaniline, 3,5-dinitroaniline, Diphenyl (p-tolyl) amine, such as a N,N-dimethyltoluidine, Methylidiphenylamine, a triphenylamine, a phenylenediamine, naphthylamine, diamiononaphthalene, and a pyrrole derivative (for example, pyrrole.) 2H-pyrrole, 1-methylpyrrole, 2,4-dimethylpyrrole, oxazole derivatives (for example, oxazol.), such as 2,5-dimethylpyrrole and N-methylpyrrole Thiazole derivatives (for example, a thiazole, isothiazole, etc.), such as an isoxazole, imidazole derivatives (for example, imidazole, 4-methyl imidazole, 4-methyl-2-phenylimidazole, etc.), a pyrazol derivative, a furazan derivative, A pyrroline derivative (for example, pyrroline, 2-methyl-1-pyrroline, etc.), a pyrrolidine derivative (for example, pyrrolidine, N-methylpyrrolidine, and pyrrolidinone.) Imidazoline derivatives, such as N-methyl pyrrolidone, an imidazolidine derivative, a pyridine derivative (for example, pyridine, methylpyridine, and ethylpyridine.) Propylpyridine, butylpyridine, 4-(1-butylpentyl) pyridine, Lutidine, trimethyl pyridine, triethylpyridine, phenylpyridine, 3-methyl-2-phenylpyridine, 4-*tert*-butylpyridine, Diphenylpyridine, benzylpyridine, methoxy pyridine, and butoxy pyridine, Dimethoxy pyridine, 1-methyl-2-pyridone, 4-pyrrolidinopyridine, 1-methyl-4-phenylpyridine, 2-(1-ethylpropyl) pyridine, Pyridazine derivatives, such as aminopyridine and dimethylamino pyridine, a pyrimidine derivative, a pyrazine derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolidine derivative, a piperidine derivative, a piperazine derivative, a morpholine derivative, indole derivatives, an isoindole derivative, a 1H-indazole derivative, an indoline derivative, and a quinoline derivative (for example, quinoline.) Isoquinoline derivatives, such as 3-quinolinecarbonitrile, a cinnoline derivative, A quinazoline derivative, a quinoxaline derivative, a phthalazine derivative, a purine derivative, A pteridine derivative, a carbazole derivative, a phenanthridine derivative, an acridine derivative, a phenazine derivative, a 1,10-phenanthroline derivative, an adenine derivative, an adenosine derivative, a guanine derivative, a guanosine derivative, an uracil derivative, an uridine derivative, etc. are illustrated.

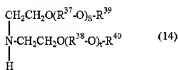
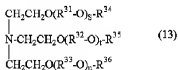
[0066]As a nitrogen-containing compound which has a carboxy group, for example, aminobenzoic acid, Indore carboxylic acid, and an amino acid derivative (for example, nicotinic acid.) An alanine, arginine,

aspartic acid, glutamic acid, a glycine, Histidine, isoleucine, glycylic leucine, leucine, methionine, Phenylalanine, threonine, lysine, 3-amino pyrazine 2-carboxylic acid, As a nitrogen-containing compound which a methoxy alanine etc. are illustrated and has a sulfonyl group, 3-pyridinesulfonic acid, As a nitrogen-containing compound which p-toluenesulfonic-acid pyridinium etc. are illustrated and has a hydroxy group, a nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, and an alcoholic nitrogen-containing compound, 2-hydroxypyridine, amino cresol, 2,4-quinolinediol, 3-Indore methano RUHIDO rate, monoethanolamine, diethanolamine, Triethanolamine, N-ethyl-diethanolamine, N,N-diethylethanolamine, Tri-isopropanolamine, 2,2'-imino diethanol, 2-aminoethanol, 3-amino-1-propanol, 4-amino-1-butanol, 4-(2-hydroxyethyl) morpholine, 2-(2-hydroxyethyl) pyridine, 1-(2-hydroxyethyl) piperazine, 1-[2-(2-hydroxyethoxy) ethyl] piperazine, piperidine ethanol, 1-(2-hydroxyethyl) pyrrolidine, 1-(2-hydroxyethyl)-2-pyrrolidinone, A 3-piperidino 1,2-propanediol, a 3-pyrrolidino 1,2-propanediol, 8-hydronalium KISHIYURO lysine, 3-KUINUKURIJI Norian, 3-TOROPA Norian, 1-methyl-2-pyrrolidineethanol, 1-aziridineethanol, N-(2-hydroxyethyl) phthalimide, N-(2-hydroxyethyl) isonicotinamide, etc. are illustrated. As an amide derivative, a formamide, N-methylformamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methylacetamide, N,N-dimethylacetamide, propionamide, benzamide, etc. are illustrated. A phthalimide, Succin imide, maleimide, etc. are illustrated as an imide derivative.

[0067] A basic compound shown with the following general formula (13) and (14) can also be blended.

[0068]

[Formula 16]



the inside of a formula, R^{31} , R^{32} , R^{33} , and R , [37 and] independently R^{38} , respectively Straight chain shape, the alkylene group of the branched-chain or annular carbon numbers 1-20, R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{39} , R^{40} shows the alkyl group or amino group of a hydrogen atom and the carbon numbers 1-20, R^{34} , R^{35} and R^{34} , R^{36} , R^{35} and R^{36} , R^{39} and R^{40} may form a ring unitedly, respectively. s, t, and u show the integer of 0-20, respectively. However, R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{39} , and R^{40} do not contain a hydrogen atom at s, t, and the time of $u=0$.

[0069] Here as an alkylene group of R^{31} , R^{32} , R^{33} , R^{37} , and R^{38} , the carbon numbers 1-20 — desirable — 1-10 — it being a thing of 1-8 still more preferably, and specifically, A xylene group etc. are mentioned to a methylene group, ethylene, n-propylene group, an isopropanal pyrene group, n-butylene group, an isobutylene group, n-pentylene group, an isopentylene group, a hexylene group, a nonylene group, a decylene group, a cyclopentylene group, and cyclo.

[0070] moreover — as the alkyl group of R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{39} , and R^{40} — the carbon numbers 1-20 — desirable — 1-8 — it may be a thing of 1-6 still more preferably, and these may be straight chain shape and branched

state and annular any. Specifically A methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl group, an isobutyl group, a tert-butyl group, n-pentyl group, an isopentyl group, a hexyl group, a nonyl group, a decyl group, dodecyl, a tridecyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, etc. are mentioned.

[0071] R^{34} , R^{35} and R^{34} , and R^{36} , R^{35} , R^{36} , R^{34} , R^{35} and R^{36} , a case where R^{39} and R^{40} form a ring — a carbon number of the ring — 1-20 — more — desirable — 1-8 — it is 1-6 still more preferably — these rings — the carbon numbers 1-6 — especially an alkyl group of 1-4 may branch.

[0072] s, t, and u are the integers of 0-20, respectively — more — desirable — 1-10 — it is an integer of 1-8 still more preferably.

[0073] As a compound of the above-mentioned formula (13) and (14), specifically, Tris[2-(methoxy methoxy) ethyl] amine, tris[2-(methoxyethoxy) ethyl] amine, Tris[2-[(2-methoxyethoxy) methoxy] ethyl] amine, Tris[2-(2-methoxyethoxy) ethyl] amine, tris[2-(1-methoxyethoxy) ethyl] amine, Tris[2-(1-ethoxyethoxy) ethyl] amine, tris[2-(1-ethoxypropoxy) ethyl] amine, Tris[2-[(2-hydroxyethoxy) ethoxy] ethyl] amine, 4,7,13,16,21,24-hexaoxa 1,10-diazabicyclo [8.8.8] hexacosane, A 4,7,13,18-tetraoxa 1,10-diazabicyclo [8.5.5] eicosane, 1,4,10,13-tetraoxa 7,16-diazabicyclo octadecane, the 1-aza-12-crown 4, the 1-aza-15-crown 5, and 1-aza-18-crown 6 grade are mentioned. Especially A tertiary amine, an aniline derivative, a pyrrolidine derivative, a pyridine derivative, A quinoline derivative, an amino acid derivative, a nitrogen-containing compound that has a hydroxy group, A nitrogen-containing compound which has a hydroxyphenyl group, an alcoholic nitrogen-containing compound, an amide derivative, an imide derivative, tris[2-(methoxy — methoxy) ethyl] amine, and tris — [(2-(2-methoxyethoxy) ethyl] amine, tris[2-[(2-methoxyethoxy) methyl] ethyl] amine, and 1-aza-15-crown 5 grade is preferred.)

[0074] The above-mentioned basic compound can use one sort combining independent or two sorts or more, and 0.01-1 copy is especially preferably preferred for the loadings 0.01-2 copies two or less copies to 100 copies of all the base resin. When there are few loadings than 0.01 copy, there is no blending effect, and if it exceeds two copies, sensitivity may fall too much.

[0075] (E) Aromatic compounds which have a basis shown in a resist composition of aromatic-carboxylic-acid this invention by $**C-COOH$ at intramolecular can also be added. For example, although one sort or two sorts or more of compounds chosen from following I group and II group can be used, it is not limited to these. (E) By combination of an ingredient, the PED stability of resist can be raised and edge roughness on a nitride board can be improved.

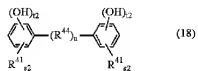
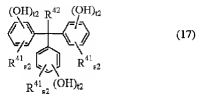
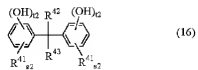
[I group] $-R^{29}-COOH$ (R^{29} is straight chain shape or a branched state alkylene group of the carbon numbers 1-10) replaces some or all of a phenolic hydroxyl group of a hydrogen atom that is shown by following general formula (15) - (24), [of a compound] And a compound whose mole fraction with a basis (Y) shown by phenolic hydroxyl group (X) of intramolecular and $**C-COOH$ is $X/(X+Y) = 0.1-1.0$.

[II group] Compound shown with the following general formula (25) and (26).

[0076]

[Formula 17]

[I群]



[0077]

[Formula 18]

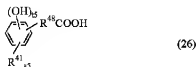
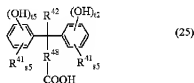
$$\begin{array}{c}
 \text{(OH)}_{12} \\
 | \\
 \text{R}^{41}_{\#2} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}(\text{R}^{46}) - \text{C}(\text{R}^{45})_{14} - \text{C}(\text{R}^{41}_{\#2}) - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{C}(\text{OH})_{12} \\
 | \\
 \text{R}^{41}_{\#2}
 \end{array} \quad (19)$$

hydrogen atom or the carbon numbers 1-8. They are an alkenyl group, the phenyl group replaced with the hydroxyl group, respectively, or a naphthyl group, R^{47} is a hydrogen atom or a methyl group, and the straight chain shape of the carbon numbers 1-10 or a branched state alkylene group, and R^{49} of R^{48} are the straight chain shape of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-8, a branched state alkyl group, an alkenyl group, or a $-R^{48}-COOH$ group. j is an integer of 0-5 and u and h are 0 or 1. $s_1, t_1, s_2, t_2, s_3, t_3, s_4,$ and t_4 are the numbers which satisfy $s_1+t_1=8, s_2+t_2=5, s_3+t_3=4,$ and $s_4+t_4=6,$ and have at least one hydroxyl group in each phenyl skeleton, respectively. The number with which beta makes the compound of a formula (20) the weight average molecular weight 1,000-5,000, and gamma are numbers which make the compound of a formula (21) the weight average molecular weight 1,000-10,000.

[0079]

[Formula 20]

[化学式]



($R^{41}, R^{42},$ and R^{48} show the same meaning as the above.) s_5 and t_5 are $s_5 \geq 0$ and $t_5 \geq 0$, and they are a number with which it is satisfied of $s_5+t_5=5$.

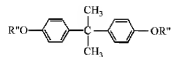
[0080] Although the compound specifically shown by following general formula (27) - (39) and (40) - (45) can be mentioned as the above-mentioned aromatic-carboxylic-acid ingredient, it is not limited to these.

[0081]

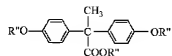
[Formula 21]



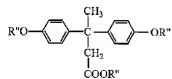
(27)



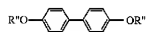
(28)



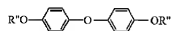
(29)



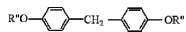
(30)



(31)



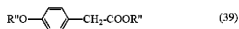
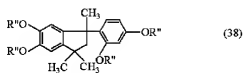
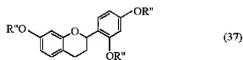
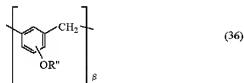
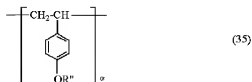
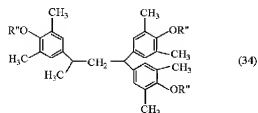
(32)



(33)

[0082]

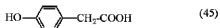
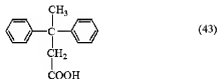
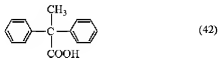
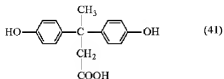
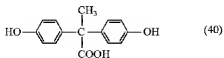
[Formula 22]



(However, R'' shows a hydrogen atom or CH₂ COOH group, and 10 – 100–mol% of R'' is CH₂ COOH group in each compound.) A number with which alpha makes a compound of a formula (35) the weight average molecular weight 1,000–5,000, and beta are numbers which make a compound of a formula (36) the weight average molecular weight 1,000–10,000.

[0083]

[Formula 23]



[0084] One sort can be used for the aromatic compounds which have a basis shown in the above-mentioned intramolecular by **C-COOH combining independent or two sorts or more.

[0085] Five or less copies of additions [0.1-5 copies of] of the aromatic compounds which have a basis shown in the above-mentioned intramolecular by **C-COOH are 1-3 copies more preferably to 100 copies of base resin. If less than 0.1 copy, the skirt length on a nitride board and the improvement effect of PED may not fully be acquired, and if more than five copies, the definition of a resist material may fall.

[0086](F) Two or more sorts of polymer which introduced bridge construction which has the third class ester skeleton in a resist composition of other resinous principle this inventions can also be added, and the polymer which has not introduced bridge construction can also be introduced. Under the present circumstances, a partial protection-ized object of a hydroxystyrene system compound obtained by what performed copolymerization without a high molecular compound to be used putting in an already described bridge construction ingredient, and anionic polymerization and acidolysis is mentioned. In this case, although the basic skeleton of a main chain of a high molecular compound with bridge construction and a high molecular compound which it does not have does not necessarily need to be in agreement, it is preferred to have the skeleton which was generally alike from a point of compatibility.

[0087](G) In a resist material of dissolution controlling agent this invention, a dissolution controlling agent can be added as an object for dissolution rate adjustment, and, thereby, contrast can be raised to it. As a dissolution controlling agent, an average molecular weight blends 100-1,000, and a compound that replaced a hydrogen atom of this phenolic hydroxyl group of a compound which are 150-800 preferably and has two

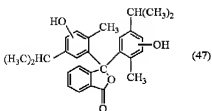
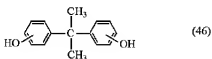
or more phenolic hydroxyl groups in intramolecular as a whole by an acid labile group at an average of 0-100-mol% of a rate.

[0088]a substitutional rate by an acid labile group of a hydrogen atom of a phenolic hydroxyl group — an average — more than 0 mol % of the whole phenolic hydroxyl group — it is more than 30 mol % preferably — the maximum — 100-mol % — it is 80-mol % more preferably.

[0089]In this case, bisphenols and phthalein which were illustrated as a compound which has these two or more phenolic hydroxyl groups to the already above-mentioned following general formula (46) and (47) besides a compound of general formula (15) – (23) are preferred.

[0090]

[Formula 24]



[0091]Here, as an acid labile group of a dissolution controlling agent, the third class alkyl group of the carbon numbers 4-20 and each alkyl group are mentioned for the trialkylsilyl group of the carbon numbers 1-6, the oxo alkyl group of the carbon numbers 4-20, etc., respectively.

[0092]To 100 copies of base resin, 0-50 copies, preferably, the loadings of the compound (dissolution controlling agent) which carried out partial substitution of the above-mentioned phenolic hydroxyl group by the acid labile group are 10-30 copies, and they can be used for them for two or more sorts 5-50 copies, they being able to be independent or mixing. If loadings are less than five copies, there may be no improvement in definition, if it exceeds 50 copies, film decrease of a pattern may arise, and resolution may fall.

[0093]The above dissolution controlling agents are compoundable by carrying out the chemical reaction of the acid labile group to a compound which has a phenolic hydroxyl group like base resin.

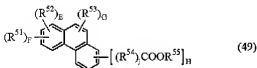
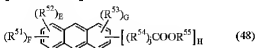
[0094](H) A molar absorptivity in wavelength of 248 nm can blend 10,000 or less compound with an ultraviolet ray absorbent and also a resist material of this invention as an ultraviolet ray absorbent. A design and control of resist which has suitable transmissivity by this to a substrate with which reflectance differs are attained.

[0095]Specifically Pen TAREN, indene, naphthalene, an azulene, PEPUTAREN, Biphenylene, indacene, a fluorene, phenalene, phenanthrene, Anthracene, fluoranthene, acephenanthrylene, the ASEAN tolylene, Triphenylene, pyrene, a chrysene, naphthalene, play ADEN, picene, Perylene, penta Foehn, pentacene, benzophenanthrene, anthraquinone, The Antron benzanthrone, 2,7-dimethoxynaphthalene, 2-ethyl-9,10-dimethoxy ANTO selane, 9,10-dimethylanthracene, 9-ethoxyanthracene, 1,2-naphthoquinone,

Condensed multi-ring hydrocarbon derivatives, such as 9-fluorene, a following general formula (48), and (49), Condensation heterocyclic derivatives, such as thoxanthene 9-one, Jiang Trenn, and a dibenzo thiophene, 2,3,4-TORIBITOROKISHI benzophenone, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenone, Benzophenone derivatives, such as 2,4-dihydroxybenzophenone, 3,5-dihydroxybenzophenone, 4,4'-dihydroxybenzophenone, and 4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone, SUKUEARU acid, SUKUEARU acid derivatives, such as a dimethyl square rate, etc. are mentioned.

[0096]

[Formula 25]



($R^{51} - R^{53}$ are a hydrogen atom, straight chain shape or a branched state alkyl group, straight chain shape or a branched state alkoxy group, straight chain shape or a branched state alkoxyalkyl group, straight chain shape, a branched state alkenyl group, or an aryl group independently among a formula, respectively.) A divalent aliphatic hydrocarbon group the substitution in which R^{54} may contain the oxygen atom, or unsubstituted, It is the substitution or unsubstituted divalent aromatic hydrocarbon group or oxygen atom which may contain the substitution or unsubstituted divalent alicyclic hydrocarbon group and oxygen atom which may contain the oxygen atom, and R^{55} is an acid labile group. j is 0 or 1. The integer of 0, or 1-9 and H are the positive integers of 1-10, and E, F , and G satisfy $E+F+G+H=10$, respectively.

[0097] In the above-mentioned formula (48) and (49), in detail $R^{51} - R^{53}$ independently, respectively A hydrogen atom, Straight chain shape or a branched state alkyl group, straight chain shape, or a branched state alkoxy group, Are straight chain shape or a branched state alkoxyalkyl group, straight chain shape, a branched state alkenyl group, or an aryl group, and as straight chain shape or a branched state alkyl group, For example, a methyl group, an ethyl group, n -propyl group, an isopropyl group, n -butyl group, The thing of the carbon numbers 1-10 of a sec-butyl group, a tert-butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, an adamantyl group, etc. is preferred, and a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, and a tert-butyl group are used more preferably especially. As straight chain shape or a branched state alkoxy group, for example A methoxy group, an ethoxy basis, A propoxy group, an isopropoxy group, n -butoxy group, a sec-butoxy group, The thing of the carbon numbers 1-8 of a tert-butoxy group, a hexyloxy group, a cyclohexyloxy group, etc. is preferred, and a methoxy group, an ethoxy basis, an isopropoxy group, and a tert-butoxy group are used more preferably especially. As straight chain shape or a branched state alkoxyalkyl group, For example, the thing of the carbon numbers 2-10, such as a methoxymethyl group, 1-ethoxypropyl group, 1-propoxyethyl group, and a tert-butoxyethyl group, is preferred, and a methoxymethyl group, 1-ethoxyethyl group, 1-ethoxypropyl group, 1-propoxyethyl group, etc. are especially preferred. As straight chain shape or a branched state alkenyl group, the thing of the carbon numbers 2-4 like a vinyl group, a propenyl group, an allyl group, and a butenyl group is preferred. As an aryl group, the

thing of the carbon numbers 6-14 like a phenyl group, a xylyl group, a tolyl group, and a KUMENIRU group is preferred.

[0098]R⁴⁴ is a substitution or unsubstituted divalent aromatic hydrocarbon group or an oxygen atom which may contain a substitution or unsubstituted divalent alicyclic hydrocarbon group and an oxygen atom which may contain a substitution or unsubstituted divalent aliphatic hydrocarbon group and an oxygen atom which may contain an oxygen atom. j in a formula is 0 or 1, and when j is 0, a -R⁵⁴-bond part serves as a single bond.

[0099]As a divalent aliphatic hydrocarbon group substitution which may contain an oxygen atom, or unsubstituted, For example, a methylene group, ethylene, n-propylene group, an isopropanal pyrene group, n-butylene group, a sec-butylene group, a -CH₂O-basis, a -CH₂CH₂O-basis, - A thing of the carbon numbers 1-10 like a CH₂OCH₂-basis is preferred, and a methylene group, ethylene, a -CH₂O-basis, and a -CH₂CH₂O-basis are used more preferably especially.

[0100]As a divalent alicyclic hydrocarbon group substitution which may contain an oxygen atom, or unsubstituted, a thing of the carbon numbers 5-10 like a 1,4-cyclohexylene group, a 2-oxa cyclohexane-1,4-ylen group, 2-thia cyclohexane- 1, and 4-ylen group is mentioned, for example.

[0101]As a divalent aromatic hydrocarbon group substitution which may contain an oxygen atom, or unsubstituted, For example, o-phenylene group, p-phenylene group, the 1,2-xylene 3, 6-ylen group, A toluene-2,5-ylen group, the 1-cumene 2, a thing of the carbon numbers 6-14 like 5-ylen group, Or an allyl alkylene group of the carbon numbers 6-14, such as a CH₂Ph-basis, a -CH₂PhCH₂-basis, a -OCH₂Ph-basis, and a -OCH₂PhCH₂O-basis (Ph is a phenylene group), is mentioned.

[0102]Although R⁵⁵ is an acid labile group, an acid labile group here means what replaced a carboxyl group by one or more sorts of functional groups which may be decomposed under existence of acid, and it is not limited especially as long as a functional group which decomposes under existence of acid and shows alkali solubility is separated.

[0103]As an ultraviolet ray absorbent, a bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxide, A bis(4-tert-butoxyphenyl)sulfoxide, a bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl)sulfoxide, Diaryl sulfoxide derivatives, such as a bis[4-(1-ethoxyethoxy) phenyl] sulfoxide, A bis(4-hydroxyphenyl)sulfone, a bis(4-tert-butoxyphenyl)sulfone, A bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl)sulfone, Diaryl sulfone derivatives, such as a bis[4-(1-ethoxyethoxy) phenyl] sulfone and a bis[4-(1-ethoxypropoxy) phenyl] sulfone, Benzoquinone diazido, naphthoquinonediazide, anthraquinone diazido, Completeness or a partial ester compound of diazo compounds, such as an diazofluorene, diazo tetralone, and diazo phenan TRON, naphthoquinone 1,2-diazido 5-sulfonic acidchloride, and 2,3,4-trihydroxy benzophenone, Quinone diazide group content compounds, such as completeness of naphthoquinone 1,2-diazido 4-sulfonic acidchloride and 2,4,4'-trihydroxy benzophenone or a partial ester compound, etc. can also be used.

[0104]Preferably as an ultraviolet ray absorbent 9-anthracene carboxylic acid tert-butyl, 9-anthracene carboxylic acid tert-amyl, 9-anthracene carboxylic acid tert-methoxymethyl, 9-anthracene carboxylic acid tert-ethoxyethyl, 9-anthracene carboxylic acid tert-tetrahydropyranyl, A partial ester compound of 9-anthracene carboxylic acid tert-tetrahydrofuranyl, naphthoquinone 1,2-diazido 5-sulfonic acidchloride, and 2,3,4-trihydroxy benzophenone, etc. can be mentioned.

[0105]As for loadings of the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, it is preferred that 0-10 copies are

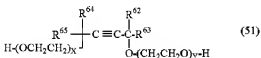
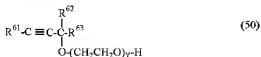
1-5 copies still more preferably 0.5-10 copies more preferably to 100 copies of base resin.

[0106]An acetylene alcohol derivative can be blended with other additive agents and also a resist composition of this invention, and, thereby, preservation stability can be raised.

[0107]As an acetylene alcohol derivative, what is shown can be conveniently used with the following general formula (50) and (51).

[0108]

[Formula 26]



(R⁶¹, R⁶², R⁶³, R⁶⁴, and R⁶⁵ are a hydrogen atom or straight chain shape of the carbon numbers 1-8, and a branched state or annular alkyl group among a formula, respectively, and X and Y show 0 or a positive number, and satisfy the following value.) It is 0<X<=30, 0<Y<=30, and 0<X+Y<=40.

[0109]As an acetylene alcohol derivative, preferably, SAFI Norian 61, SAFI Norian 82, SAFI Norian 104, SAFI Norian 104E, SAFI Norian 104H, SAFI Norian 104A, SAFI Norian TG, SAFI Norian PC, SAFI Norian 440, SAFI Norian 465, SAFI Norian 485 (product made from Air Products and Chemicals Inc.), SAFI Norian E1004 (made by Nissin Chemical Industry Co., Ltd.), etc. are mentioned.

[0110]An addition of the above-mentioned acetylene alcohol derivative of 2 or less % of the weight of 100 % of the weight of resist composition Naka is 0.02 to 1 % of the weight more preferably 0.01 to 2% of the weight. If less than 0.01 % of the weight, an improvement effect of spreading nature and preservation stability may not fully be acquired, and if more than 2 % of the weight, the definition of a resist material may fall.

[0111]In a resist material of surface-active agent this invention, a surface-active agent commonly used in order to raise spreading nature as an optional component in addition to the above-mentioned ingredient can be added. An addition of an optional component can be made a regular amount in the range which does not bar an effect of this invention.

[0112]Here, as a surface-active agent, a nonionic thing is preferred, and perfluoroalkyl polyoxyethyleneethanol, fluorination alkyl ester, perfluoroalkyl amine oxide, a fluorine-containing ORGANO siloxane system compound, etc. are mentioned. For example, Fluorad "FC-430", "FC-431" (all are the Sumitomo 3M make), Sir chlorofluocarbon "S-381", "S-383" (all are the Asahi Glass Co., Ltd. make), A uni-dyne "DS-401", "DS-403", "DS-451" (all are the Daikin Industries, LTD. make), A megger fuck "F-171", "F-172", "F-173", "F-177" (product made from Dainippon Ink Industry), "X-70-092", "X-70-093" (all are the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), etc. can be mentioned. Preferably, Fluorad "FC-430" (made by Sumitomo 3M) and "X-70-093" (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) are mentioned.

[0113]In order to form a pattern using positive-resist material of this invention, It applies so that it can carry out by adopting a publicly known lithography technology, for example, thickness may be set to 0.5-2.0

micrometers by techniques, such as spin coating, on substrates, such as a silicon wafer, This is preferably prebaked for 1 to 5 minutes 80–120 °C for 1 to 10 minutes 60–150 °C on a hot plate. Subsequently, a mask for forming the target pattern is held up on the above-mentioned resist film, A high energy beam or electron beams, such as a far ultraviolet ray with a wavelength of 300 nm or less, an excimer laser, and X-rays, the light exposure 1 – a 200 mJ/cm² grade, After glazing so that it may become a 10 – 100 mJ/cm² grade preferably, post-exposure bake (PEB) of the 80–120 °C 60–150 °C is preferably carried out for 1 to 3 minutes for 1 to 5 minutes on a hot plate. A developing solution of alkaline aqueous solutions, such as tetramethylammonium hydroxide (TMAH), is used 2 to 3% preferably 0.1 to 5%, The target pattern is preferably formed on a substrate for 0.5 to 2 minutes for 0.1 to 3 minutes by developing negatives with conventional methods, such as the immersing (dip) method, the paddle (puddle) method, and the spray (spray) method. Especially this invention material is the best for minute pattern NINGU by the 254–193-nm far ultraviolet ray or an excimer laser, X-rays, and an electron beam also in a high energy beam. The target pattern may be unable to be obtained when separating from a mentioned range from a maximum and a minimum.

[0114]

[Effect of the Invention]The positive-resist material of this invention induces a high energy beam, is excellent in sensitivity, definition, and plasma etching tolerance, and, moreover, excellent also in the heat resistance of a resist pattern, and reproducibility. Therefore, it is more detailed than these characteristics, and moreover, the positive-resist material of this invention can form a vertical pattern easily to a substrate, and, for this reason, is preferred as a minute pattern formation material for very large scale integration manufacture.

[0115]

[Example]Although a synthetic example, an example, and a comparative example are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0116][Synthetic example 1] 146 g of 2,5-dimethyl-2,5-hexane-diol and 250 g of methacrylic acid chlorides were dissolved into the methylene chloride 1000g, and it cooled at 0 °C under the nitrogen air current. After 300 g of triethylamine was dropped at this so that 10 °C might not be exceeded, it agitated among 5–10 °C for 3 hours. After the reaction, the water 500g was added, it agitated for 1 hour, liquids were separated, and the organic phase was obtained. Under decompression of this, a solvent and triethylamine were distilled off and the rough product was obtained. By adding Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd. nature ANTEJ w-400 1%, and distilling it, the rough product obtained 178 g (63% of yield) of refining 2,5-dimethyl-2,5-hexane dimethacrylate of 90 °C (0.5 mm/Hg) of boiling points.

[0117][Synthetic example 2] 194 g of alpha, alpha, and alpha'alpha'-tetramethyl 1,4-benzenedimethanol and 250 g of methacrylic acid chlorides were dissolved into the methylene chloride 1000g, and it cooled at 0 °C under the nitrogen air current. After 300 g of triethylamine was dropped at this so that 10 °C might not be exceeded, it agitated among 5–10 °C for 3 hours. After the reaction, the water 500g was added, it agitated for 1 hour, liquids were separated, and the organic phase was obtained. Under decompression of this, a solvent and triethylamine were distilled off and the rough product was obtained. After carrying out the heating and dissolving of the rough product to the ethyl acetate 100g, it obtained the refining alpha and alpha and 281 g (85% of yield) of alpha'alpha'-tetramethyl 1,4-benzenedimethyl dimethacrylate by adding 500

g of hexane, making it crystallize, and carrying out filtration under reduced pressure of it.

[0118][Synthetic example 3] After dissolving 22.7 g of p-acetoxystyrene, 7.1 g of t-butyl methacrylate, and 2.8 g of 2,5-dimethyl-2,5-hexane dimethacrylate in the dioxane 80g, bubbling was carried out with nitrogen gas for 1 hour. 3 g of 2,2'-azobis butyronitrile was added to this solution, and it polymerized at 70 °C for 15 hours. It was dropped at a lot of hexane under churning of reaction mixture after the end of a polymerization, and the polymer was used as the solid. Subsequently, this was suspended to 80 g of ethanol, 1 g of 4-dimethylaminopyridine was added, and it flowed back under the nitrogen air current for 18 hours. Reaction mixture was cooled after ending reaction, after adding the acetic acid 1g and neutralizing, it was dropped into a lot of water under churning, and the polymer in which all acetyl groups were hydrolyzed was obtained. The white copolymer 15.2g was obtained by dissolving this in the acetone 60g, being dropped at a lot of water under churning, and drying the obtained polymer at 60 °C under decompression for 24 hours, after repeating twice the operation again used as a solid. As a result of GPC analysis, it was Mw=32000 and the polymerization ratio of p-hydroxystyrene:t-butyl methacrylate:2,5-dimethyl-2,5-hexane dimethacrylate was 68:27:5 from NMR. Let this be the resin A.

[0119][Synthetic example 4] After dissolving 3.3 g of 22.7 g of p-acetoxystyrene, 7.1 g of t-butyl methacrylate, alpha, alpha, and alpha'alpha'-tetramethyl 1,4-benzenedimethyl dimethacrylate in the dioxane 80g, bubbling was carried out with nitrogen gas for 1 hour. 3 g of 2,2'-azobis butyronitrile was added to this solution, and it polymerized at 70 °C for 15 hours. It was dropped at a lot of hexane under churning of reaction mixture after the end of a polymerization, and the polymer was used as the solid. Subsequently, this was suspended to 80 g of ethanol, 1 g of 4-dimethylaminopyridine was added, and it flowed back under the nitrogen air current for 18 hours. Reaction mixture was cooled after ending reaction, after adding the acetic acid 1g and neutralizing, it was dropped into a lot of water under churning, and the polymer in which all acetyl groups were hydrolyzed was obtained. The white copolymer 16.1g was obtained by dissolving this in the acetone 60g, being dropped at a lot of water under churning, and drying the obtained polymer at 60 °C under decompression for 24 hours, after repeating twice the operation again used as a solid. As a result of GPC analysis, it was Mw=28000 and the polymerization ratio of p-hydroxystyrene:t-butyl methacrylate:alpha, alpha, and alpha'alpha'-tetramethyl 1,4-benzenedimethyl dimethacrylate was 67:27:6 from NMR. Let this be the resin B.

[0120][Synthetic example 5] After dissolving 3.3 g of 21.1 g of p-acetoxystyrene, 7.1 g of t-butyl methacrylate, alpha, alpha, and alpha'alpha'-tetramethyl 1,4-benzenedimethyl dimethacrylate, and 1 g of styrene in the dioxane 80g, bubbling was carried out with nitrogen gas for 1 hour. 3 g of 2,2'-azobis butyronitrile was added to this solution, and it polymerized at 70 °C for 15 hours. It was dropped at a lot of hexane under churning of reaction mixture after the end of a polymerization, and the polymer was used as the solid. Subsequently, this was suspended to 80 g of ethanol, 1 g of 4-dimethylaminopyridine was added, and it flowed back under the nitrogen air current for 18 hours. Reaction mixture was cooled after ending reaction, after adding the acetic acid 1g and neutralizing, it was dropped into a lot of water under churning, and the polymer in which all acetyl groups were hydrolyzed was obtained. The white copolymer 16.3g was obtained by dissolving this in the acetone 60g, being dropped at a lot of water under churning, and drying the obtained polymer at 60 °C under decompression for 24 hours, after repeating twice the operation again used as a solid. As a result of GPC analysis, it was Mw=29000 and p-hydroxystyrene:t-butyl methacrylate:alpha,

alpha, and the polymerization ratio of alpha'alpha'-tetramethyl 1,4-benzenedimethyl dimethacrylate:styrene were 63:27:5:5 from NMR. Let this be the resin C.

[0121][Synthetic example 6] The 2,5-dimethylhexane 2,5-diol 146g and 160 g of pyridine were dissolved into the methylene chloride 1000g, and it cooled at 0 °C under the nitrogen air current. After 226 g of chloro vinegar acid chlorides were dropped so that 5 °C might not be exceeded to this, it agitated among 5-10 °C for 2 hours. After the reaction, the water 500g was added, it agitated for 1 hour, liquids were separated, and the organic phase was obtained. Under decompression of this, the solvent was distilled off and the rough product was obtained. By performing distillation under reduced pressure of this, 125 g of refining 2,5-dimethylhexane 2,5-JI (chloro acetate) of 110 °C (1.5 mm/Hg) of boiling points was obtained.

[0122][Synthetic example 7] The resin C12.6g was dissolved in DMF50g, 1.8 g of 2,5-dimethyl-2,5-HEKISANJI (chloro acetate) and the potassium carbonate 2g were added, and it heated at 60 °C under the nitrogen air current for 6 hours. Reaction mixture was cooled after ending reaction and the polymer in which it was dropped into a lot of water, and the crosslinking group was introduced under churning was obtained. As a result of GPC analysis, it was Mw=20000 and the 2,5-dimethyl-2,5-hexane diacetate introduction rate was 5% from NMR. Let this be the resin D.

[0123][Example of comparison composition] After dissolving 22.7 g of p-acetoxystyrene, and 8.5 g of t-butyl methacrylate in the dioxane 80g, bubbling was carried out with nitrogen gas for 1 hour. 3 g of 2,2'-azobis butyronitrile was added to this solution, and it polymerized at 70 °C for 15 hours. It was dropped at a lot of hexane under churning of reaction mixture after the end of a polymerization, and the polymer was used as the solid. Subsequently, this was suspended to 80 g of ethanol, 1 g of 4-dimethylaminopyridine was added, and it flowed back under the nitrogen air current for 18 hours. Reaction mixture was cooled after ending reaction, after adding the acetic acid 1g and neutralizing, it was dropped into a lot of water under churning, and the polymer in which all acetyl groups were hydrolyzed was obtained. The white copolymer 15.5g was obtained by dissolving this in the acetone 60g, being dropped at a lot of water under churning, and drying the obtained polymer at 60 °C under decompression for 24 hours, after repeating twice the operation again used as a solid. As a result of GPC analysis, it was Mw=15000 and the polymerization ratio of p-hydroxystyrene:t-butyl methacrylate was 76:24 from NMR. Let this be the resin E.

[0124][An example and comparative example] Polymer and comparative polymer, acid generator, and alkali of this invention are dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate (PGMEA), Resist liquid was prepared by preparing a resist composition and also filtering a class product with the 0.2-micrometer filter made from Teflon.

[0125]Spin coating is carried out on the base which produced DUV-18 [55-nm] (product made from the Nissan chemicals) for the obtained resist liquid to the silicon wafer, and pressed down reflectance to 1% or less with KrF light (248 nm). The pattern of the positive type was obtained by 100-mW-KU during 90 seconds carrying out at 100 °C using a hot plate, and performing development for 60 seconds in the solution of 2.38% of tetramethylammonium hydroxide.

[0126]The obtained result is shown in Table 1. Resolution made minimum line width of the line and space separated in this light exposure the resolution of evaluation resist by making into an optimum light exposure (Eop) the light exposure which resolves a 0.3-micrometer line and space by 1:1.

[0127]

[Table 1]

| | ベース樹脂 | 成分組成物 括弧内:組成比(単位:重量部) | | | |
|-------|-------|--------------------------|-------------|------------|----|
| | | 酸発生剤 | 塩基性化合物 | 解像度 | 形状 |
| 実施例 1 | 樹脂 A | トリフェニルメタネーユル p-トルエンスルホン酸 | トリ-n-ブチルアミン | 0.22 μ | 矩形 |
| 実施例 2 | 樹脂 B | トリフェニルメタネーユル p-トルエンスルホン酸 | トリ-n-ブチルアミン | 0.22 μ | 矩形 |
| 実施例 3 | 樹脂 C | トリフェニルメタネーユル p-トルエンスルホン酸 | トリ-n-ブチルアミン | 0.22 μ | 矩形 |
| 実施例 4 | 樹脂 D | トリフェニルメタネーユル p-トルエンスルホン酸 | トリ-n-ブチルアミン | 0.22 μ | 矩形 |
| 比較例 | 樹脂 E | トリフェニルメタネーユル p-トルエンスルホン酸 | トリ-n-ブチルアミン | 0.24 μ | 矩形 |

[Translation done]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-214587

(P2000-214587A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード [*] (参考) | |
|---------------------------|-------|---------------|--------------------------|-----------|
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | 2 H 0 2 5 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R | |

審査請求 未請求 請求項の数 6 ○ L (全 22 頁)

| | | | |
|-----------|--------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-18189 | (71) 出願人 | 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 |
| (22) 出願日 | 平成11年 1 月27日 (1999.1.27) | (72) 発明者 | 渡辺 淳 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 渡辺 修 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 |
| | | (74) 代理人 | 100079304 弁理士 小島 隆司 (外 1 名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅ボジ型レジスト組成物及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 酸との反応によりアルカリ可溶性となる樹脂の間を三級エステル構造を有する有機基で架橋してなり、酸により該架橋が切断される高分子化合物、(B) 放射線の照射により酸を発生する感放射線酸発生剤、(C) 有機溶剤を含有することを特徴とするボジ型レジスト組成物。

【効果】 本発明のボジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性、再現性にも優れている。

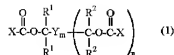
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 酸との反応によりアルカリ可溶性となる樹脂の間を三級エステル構造を有する有機基で架橋となり、酸により該架橋が切断される高分子化合物、(B) 放射線の照射により酸を発生する感光樹脂酸発生剤、(C) 有機溶剤を含有することを特徴とするボジ型レジスト組成物。

【請求項 2】 (A) 成分の高分子化合物の架橋有機基が下記式 (1) の構造を有することを特徴とする請求項 1 記載のレジスト組成物。

【化 1】

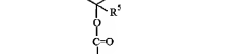
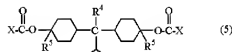
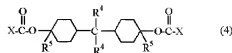
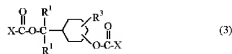
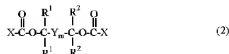


(式中、X は高分子化合物主鎖との結合部分を表し、R¹ は炭素数 1 ～ 8 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、R² は水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を表す。Y はエーテル結合を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 の (n+1) 価炭化水素基であり、m は 0 又は 1 を示す。なお、R¹ 同士、R² 同士、R¹ と R²、R¹ と Y、R² と Y は、互いに結合して環を形成していてもよい。n は 1 以上の自然数を示す。)

【請求項 3】 (A) 成分の高分子化合物の架橋有機基が下記式 (2) ～ (6) のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項 1 記載のレジスト組成物。

【化 2】

2



(式中、X、R¹、R²、Y、m は上記と同じ。R³ は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 の直鎖又は分岐状のアルキル基を示す。R⁴ は水素原子又は炭素数 1 ～ 6 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、R⁵ は炭素数 1 ～ 6 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。R⁶ は炭素数 1 ～ 6 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を示す。k は 0 ～ 4 の整数である。)

【請求項 4】 (A) 成分の高分子化合物中、O-C-O-X が高分子化合物を構成する重合活性モノマーのアクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸に由来する部分構造を示す請求項 2 又は 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 5】 (A) 成分の高分子化合物中、X が C₆H₅ であり高分子化合物主鎖の部分構造としてのヒドロキシステレン骨格由来のフェノール性水酸基と結合した架橋有機基である請求項 2 又は 3 記載のレジスト組成物。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長 250 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ボジ型レジスト組成物及びこのレジスト組成物を用いたパターン形成方法

に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが開発されてきている。中でもKrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光を光源としたフトリソグラフィは、0.3μm以下の超微細加工に不可欠な技術となってきている。

【0003】このフトリソグラフィではIBM伊藤らによって開発された化学増幅機構、即ち光により発生した酸が触媒となり、ポジ型の場合、樹脂等の水溶性側鎖を酸で脱離しうる保護基によりマスクされていたものを脱保護することによって、現像時の溶解速度を変化させ、パターンを形成させる方法が必須となっている。

【0004】この化学増幅機構によるリソグラフィが実用化されてきた過程において、種々のプロセス安定性を得るため、多くの試みがなされたが、酸脱離保護基の選択は重要な因子の一つであった。

【0005】酸脱離保護基の例としては、tert-ブトキシカルボニル（特開平2-27660号公報等記載）、tert-ブチル（特開昭62-115440号公報、J. Photopolym. Sci. Technol. 7 [3], 507 (1994)等記載）、2-テトラヒドロピラニル（特開平2-19847号公報、特開平5-80515号公報等記載）、1-エトキシエチル（特開平2-19847号公報、特開平4-215661号公報等記載）等が挙げられる。これらはそれぞれに酸に対する感度が異なり、解像特性を支配する重要な因子である。しかしながら、パターンルールのより一層の微細化が求められるなか、これらの酸不安定基のいずれも単独あるいはそれらの組み合わせだけでは満足な性能を発揮しているといえなくなってきた。

【0006】そこで、新たな高解像性を得る方法として、保護化した樹脂に更に架橋構造を導入して、性能を上げる試みがされている。アセタール構造を持つ架橋を入れることにより解像性を上げる試み（特開平8-256534号公報）がその一つであるが、この方法はアセタール架橋であるために酸に対する感度が極めて高く、解像性の点から見た場合、主な保護基がtert-ブトキシカルボニル、tert-ブチルのように酸に対する感度がアセタールよりも大幅に低い場合には十分な効果は見られなかった。一方、酸により切断できない架橋を入れる試み（特開平5-113667号公報）も報告されているが、コントラストは低くなる傾向になり、これは解像度に対しマイナスの効果である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みながら、従来品を大きく上回る高解像度を得るポジ型レジスト組成物及び該レジスト組成物を用い

たパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため種々検討を行った結果、従来使用されていた酸によりアルカリ可溶性となる高分子化合物間に、酸開裂性の三級エステル骨格を持つ架橋を入れた高分子化合物をベース樹脂としてポジ型レジスト組成物を調製したところ、従来の性能を大きく上回る解像性が得られたことを見出し、本発明をなすに至った。

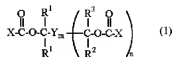
【0009】即ち、本発明は、下記ポジ型レジスト組成物及びパターン形成方法を提供する。

【0010】請求項1：（A）酸との反応によりアルカリ可溶性となる樹脂の間に三級エステル構造を有する有機基で架橋となり、酸により該架橋が切断される高分子化合物、（B）放射線の照射により酸を発生する感度放射線酸発生剤、（C）有機溶剤を含有することと特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】請求項2：（A）成分の高分子化合物の架橋有機基が下記式（1）の構造を有することを特徴とする請求項1記載のレジスト組成物。

【0012】

【化3】



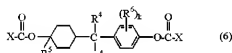
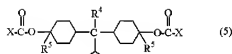
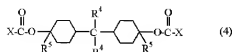
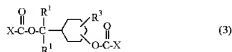
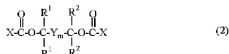
（式中、Xは高分子化合物主鎖との結合部分を表し、R¹は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、R²は水素原子又は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を表す。Yはエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の（n+1）個炭化水素基であり、mは0又は1を示す。なお、R¹同士、R²同士、R¹とR²、R¹とY、R²とYは、互いに結合して環を形成していてもよい。nは1以上の自然数を示す。）

【0013】請求項3：（A）成分の高分子化合物の架橋有機基が下記式（2）～（6）のいずれかの構造を有することを特徴とする請求項1記載のレジスト組成物。

【0014】

【化4】

5



(式中、X、R¹、R²、Y、mは上記と同じ。R³は水素原子又は炭素数1～4の直鎖又は分岐状のアルキル基を示す。R⁴は水素原子又は炭素数1～6の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基。R⁵は炭素数1～6の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。R⁶は炭素数1～6の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を示す。kは0～4の整数である。)

【0015】請求項4：(A)成分の高分子化合物中、O—C—Xが高分子化合物を構成する重合活性モノマーのアクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸に由来する部分構造を示す請求項2又は3記載のレジスト組成物。

【0016】請求項5：(A)成分の高分子化合物中、XがCH₂であり高分子化合物主鎖の部分構造としてのヒドロキシステレン骨格由来のフェノール性水酸基と結合した—O—CH₂—基である請求項2又は3記載のレジスト組成物。

【0017】請求項6：請求項1乃至5のいずれか1項に記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して波長250nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0018】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

(A) 高分子化合物

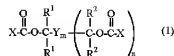
6

本発明のボジ型レジスト組成物は、特に化学増幅型レジスト組成物として有効に使用されるものであり、(A)成分として酸との反応によりアルカリ可溶性となる樹脂の間を三級エステル構造を有する有機基で架橋してなり、酸により該架橋が切断される高分子化合物をベース樹脂に使用する。

【0019】ここで、上記高分子化合物の架橋有機基としては、下記式(1)で示される構造を有するものが好ましく、更に好ましくは下記式(2)～(6)で示される構造である。

【0020】

【化5】



(式中、Xは高分子化合物主鎖との結合部分を表し、R¹は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、R²は水素原子又は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を表す。Yはエーテル結合を含んでもよい炭素数1～20の(n+1)個炭化水素基であり、mは0又は1を示す。なお、R¹同士、R²同士、R¹とR²、R¹とY、R²とYは、互いに結合して環を形成していてもよい。nは1以上の自然数を示す。)

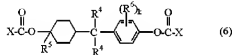
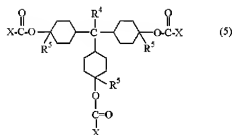
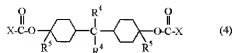
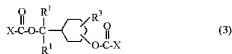
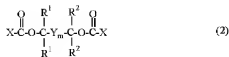
【0021】上記式において、nは1以上の整数であるが、好ましくは1又は2、更に好ましくは1である。

【0022】また、Yは(n+1)個の炭化水素基であり、従ってn=1の場合は2個の炭化水素基、n=2の場合は3個の炭化水素基である。ここで、Yが2個である場合、炭素数1～20の2個炭化水素基としては、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、アルケニレン基、アルキニレン基(例えばアセチレン基、ブタジニレン基等)、又はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基等により置換されていてもよいフェニレン基を挙げることができる。なお、Yとしては、アルキレン基などの上記2個の炭化水素基中にエーテル結合(—O—)を含んだ含酸素炭化水素基であってもよい。更に、Yが3個の場合は、上記2個の基において、その水素原子が1個脱離した基を挙げることができる。

【0023】また、上記式において、R²の置換フェニル基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等により置換されたフェニル基を挙げることができる。

【0024】

【化6】



(式中、X、R¹、R²、Y、mは上記と同じ。R³は水素原子又は炭素数1～4の直鎖又は分岐状のアルキル基を示す。R⁴は水素原子又は炭素数1～6の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、R⁵は炭素数1～6の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基又は置換もしくは非置換のフェニル基を示す。R⁶は炭素数1～6の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を示す。kは0～4、好ましくは0又は1の整数である。なお、置換フェニル基の例は、上記と同じである。)

【0025】本発明の架橋を持った高分子化合物は次の二つの方法により得ることができる。一つは、(1)三級エステル構造を持つ多価アクリル酸系エステル、

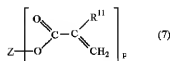
(2) 酸との反応によりアルカリ可溶性となる性質を得るためのフェノール類、酸分解性保護基により保護されたフェノール類、又はカルボン酸もしくは酸分解性保護基により保護されたカルボン酸を持つ単量体、(3)必要に応じてその他の性質、即ち基盤密着性、耐エッチング性等を持たせるための酸による溶解速度変化には関与しない単量体のうち、(1)成分と(2)成分又は

(1)成分と(2)成分と(3)成分を共重合させる方法であり、もう一つは、フェノール骨格或いはカルボン酸側鎖を持つ酸との反応によりアルカリ可溶性となる高分子化合物に対し、酸との反応により分子が切断される三級エステル構造を持つ化合物で、両末端がイロゲン等により活性化されている分子をアルカリ等の存在下に架橋を導入する方法である。

【0026】共重合を用いる場合、(1)成分の三級エステル構造を持つ多価アクリル酸系エステル単量体は、式(7)の構造を持つものが好ましく、Zはエステル結合を形成している末端の少なくとも1つ以上が三級炭素である2価以上の有機基である。これは、Zの母核を持つ多価アルコールとアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のハロゲン化合物或いは無水物をトリエチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン-ジメチルアミノピリジン等の存在下に反応させることにより容易に得ることができる。

【0027】

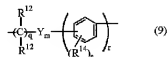
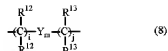
【化7】



【0028】式中R¹¹は水素原子、メチル基又はC₆H₅COOH基を示す。pは2以上の自然数であり、好ましくは2～3、より好ましくは2である。また、Zの好適な構造としては、式(8)又は式(9)の構造が挙げられる。

【0029】

【化8】



【0030】上記式(8)、(9)において、R¹²は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基であり、R¹³は水素原子又は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、R¹⁴は炭素数1～8の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基を示す。

【0031】また、R¹²同士、R¹²とYとは互いに結合して環を形成してもよい。iは1以上の自然数、jは0以上の整数、qは1以上の自然数、rは1以上の自然数、sは0～4の整数、好ましくは0又は1である。なお、Y、mは上記と同様の意味を示す。

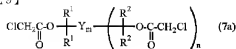
【0032】上記Zの母核を持つ多価アルコールは、市販のものとして例えば次のようなものがある。飽和脂肪族系では、2、5-ジメチル-2，5-ヘキサンジオール、2，7-ジメチル-2，7-オクタジオール、3，6-ジメチル-3，6-オクタジオール、トリアセトンジオール、2-[5-(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)-テトラヒドロフラン-2-イル]-プロパン-2-オールなどが、また不飽和脂肪族系のもとしては、2，5-ジメチル-3-ヘキシン-2，5-ジ

13

基、1-アルキルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-アルキルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、1-アルキルシクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-アルキルシクロヘキセニルオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。更に、酸不安定基としての炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基もまた使用できる。

【0043】上記酸との反応により分子が切断される三級エステル化合物で両末端がハロゲン等により活性化されている分子としては、下記式(7a)で示される化合物が挙げられる。

【化9】



(R^1, R^2, Y, m, n は上記と同様である。)

【0044】架橋基の導入は、多価三級アルコールをハロゲン化アルキル酸と三級アミン等で行う酸化したものを塩基存在下、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N-ジメチルacetアミド、ジメチルスルホキシドなどの溶媒中で加熱して行なうことができる。塩基としては、三級アミン類、炭化ケイウム等の炭酸塩など可以使用である。なお、この反応条件で導入可能な保護基、例えばアルコキシカルボニルメチル類、アルコキシカルボニル類などは同時に導入することができるが、すでに保護した高分化化合物に対しても別に入導することができる。

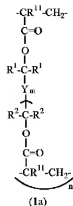
【0045】このようにして得られた高分子化合物も、上記（１）、（２）成分、更に必要により（３）成分に基づく単位と同様の単位を有するが、その単位の導入率、重量平均分子量も上記と同様である。

【0046】(A)成分の高分子化合物は、上述した式(1)の架橋有機基、特に式(2)～(6)の架橋有機基を持つことが好ましい。この場合、高分子化合物主鎖の部分構造としてのアクリル酸、メタクリル酸又はイタコン酸にエステル結合として結合した態様、又は高分子化合物主鎖の部分構造としてのパロキシスチレン骨格由来のフェノール性水酸基とメチレンを介して結合した態様が好ましい。即ち、前者の場合は式(1a)、特に式(2a)～(6a)、後者の場合は式(1b)、特に式(2b)～(6b)の架橋有機基を持つ単位とすることが好ましい。

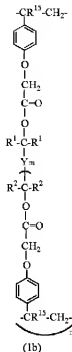
【0047】

【化 10】

14



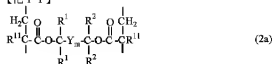
10



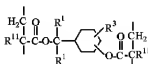
20

【0048】

【化 1.1】

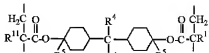


(2a)

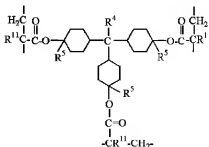


30

(3a)

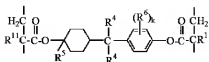


(4a)



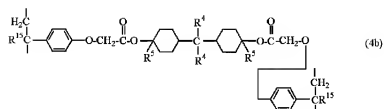
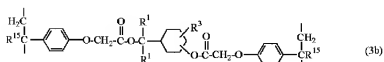
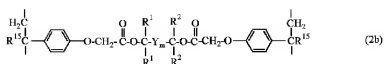
40

(5a)



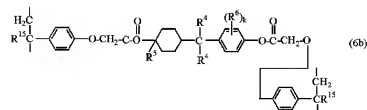
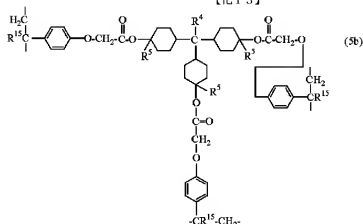
(6a)

【化 12】



【0050】

【化 13】



【0051】なお、R¹⁵ は水素原子又はメチル基を示す。R¹、R²、R¹¹、Y、m、n は上記と同様である。

【0052】(B) 感放射線性酸発生剤

感放射線性酸発生剤としては、下記一般式(10)のオニウム塩、式(11)のジアゾメタン誘導体、式(12)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドールスルホネート誘導体等が挙げられる。

(R²¹)_nM⁺K⁻

(10)

(但し、R²¹ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアラルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素

数7~12のアラルキル基を表し、M⁺はヨードニウム又はスルホニウムを表し、K⁻は非求核性対向イオンを表し、aは2又は3である。)

【0053】R²¹のアラルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル

ルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-*α*-ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-*α*-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ベンタンジオリオキシム、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ベンタンジオリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-*α*-ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-*α*-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ベンタンジオリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ベンタンジオリオキシム、ビス-*o*-(メタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(トリフルオロメタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(tert-ブタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(パーフルオロオクタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(シクロヘキサンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(ベンゼンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(キシレンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(カンファースルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン等のβ-ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリプレート、フタルイミド-イソ

トシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリプレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリプレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリプレート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-(p-トルエンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(n-ブタンスルホニル)-*α*-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0059】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して0.2~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0060】(C)有機溶剤

本発明で使用される(C)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解抑制剤等が溶解可能な有機溶剤であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-*n*-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-ブチルアルコール、1-エトキシ-2-ブチルアルコール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエー

ル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0061】本発明のレジスト組成物には必要に応じて以下のような添加剤(D)～(H)を加えることができる。

【0062】(D) 塩基性化合物

塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0063】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルコキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0064】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニウム、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンパンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブ

チルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンパンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンパンタミン等が例示される。

【0065】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ペンチルアミン、フェニルアミン、ベンジルメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトリルイソ等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロリル誘導体(例えばピロリル、2H-ピロリル、1-メチルピロリル、2,4-ジメチルピロリル、2,5-ジメチルピロリル、N-メチルピロリル等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリル誘導体(例えばピロリル、2-メチル-1-ピロリル等)、ピロリル誘導体(例えばピロリル、N-メチルピロリル、2-メチルピロリル、2,4-ジメチルピロリル、2,5-ジメチルピロリル、N-メチルピロリル等)、イミダゾリル誘導体、イミダゾリル誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジ

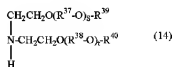
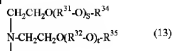
ン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プロキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントリジン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0066】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシロロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエチルプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノ、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシクロリジン、3-クイヌクリンジオール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アグリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイ

ミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ペンザアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシニイミド、マレイミド等が例示される。【0067】更に、下記一般式(13)及び(14)で示される塩基性化合物を配合することでもできる。

【0068】

【化16】



(式中、R³¹、R³²、R³³、R³⁷、R³⁸はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキル基、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁹、R⁴⁰は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R³⁴とR³⁵とR³⁶とR³⁹とR⁴⁰はそれぞれ独立して環を形成してもよい。s、t、uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、s、t、u=0のとき、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁹、R⁴⁰は水素原子を含まない。)

【0069】ここで、R³¹、R³²、R³³、R³⁷、R³⁸のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシル基、ノニレン基、デシル基、シクロペンチレン基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0070】また、R³⁴、R³⁵、R³⁶、R³⁹、R⁴⁰のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0071】更に、R³⁴とR³⁵、R³⁴とR³⁶、R³⁵とR³⁶、R³⁴とR³⁹とR⁴⁰が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭

素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0072】s、t、uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0073】上記式(13)、(14)の化合物として具体的には、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシプロポキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル〕アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ〔8. 8. 8〕ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ〔8. 5. 5〕エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ビリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メチル)エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0074】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して2部以下、好ましくは0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0075】(E)芳香族カルボン酸

本発明のレジスト組成物に分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物を加えることもできる。例えば下記I群及びII群から選ばれた1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。(E)成分の配合により、レジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善することができる。

[I群]下記一般式(15)~(24)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を-R²⁸-COOH(R²⁸は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキル基)により置換してなり、かつ分子内

のフェノール性水酸基(X)と≡C-COOHで示される基(Y)とのモル比率がX/(X+Y)=0.1~1.0である化合物。

[II群]下記一般式(25)、(26)で示される化合物。

【0076】

【化17】

II群I

10



(15)

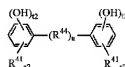
20



(16)



(17)

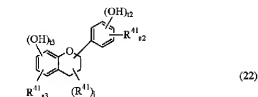
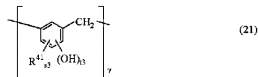
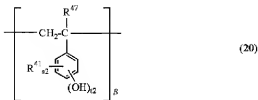
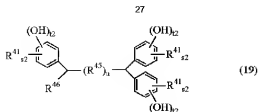


(18)

30

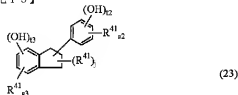
【0077】

【化18】



【0078】

【化19】



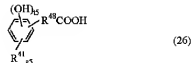
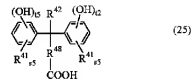
(但し、 R^{41} 、 R^{42} はそれぞれ水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{43} は水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{43})_n-COO-R'$ 基 (R' は水素原子又は $-(R^{43})-COO-H$) であり、 R^{44} は $-(CH_2)_i-$ ($i = 2 \sim 10$)、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{45} は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{46} は水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアル

キル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 R^{47} は水素原子又はメチル基であり、 R^{48} は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 R^{49} は水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{49}-COOH$ 基である。 j は 0 ～ 5 の整数であり、 u 、 h は 0 又は 1 である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。 β は式 (20) の化合物を重量平均分子量 1,000 ～ 5,000 とする数、 γ は式 (21) の化合物を重量平均分子量 1,000 ～ 10,000 とする数である。)

【0079】

【化20】

【図群】



(R^{41} 、 R^{42} 、 R^{48} は上記と同様の意味を示す。 $s5$ 、 $t5$ は、 $s5 \geq 0$ 、 $t5 \geq 0$ で、 $s5+t5=5$ を満足する数である。)

【0080】上記芳香族カルボン酸成分として、具体的には下記一般式 (27) ～ (39) 及び (40) ～ (45) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

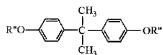
【0081】

【化21】

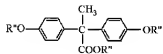
29



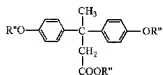
(27)



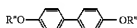
(28)



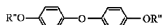
(29)



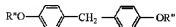
(30)



(31)



(32)

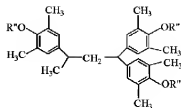


(33)

【0082】

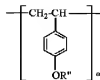
【化22】

30



(34)

10

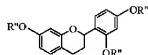


(35)

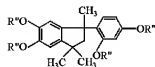


(36)

20

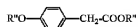


(37)



(38)

30



(39)

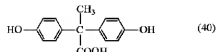
(但し、R'' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR''の10～100モル%はCH₂COOH基である。また、αは式(35)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数、βは式(36)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0083】

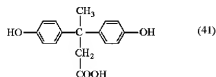
40

【化23】

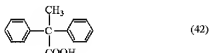
31



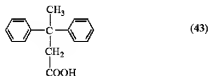
(40)



(41)



(42)



(43)



(44)



(45)

【0084】なお、上記分子内に $\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0085】上記分子内に $\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して5部以下、好ましくは0.1～5部、より好ましくは1～3部である。0.1部より少ないと窒化膜基板上での掘引き及びP.E.Dの改善効果が十分に得られない場合があり、5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0086】(F) その他の樹脂成分

本発明のレジスト組成物には三級エステル骨格を持つ架橋を導入したポリマーを複数種加えることもできるし、架橋を導入していないポリマー類を導入することもできる。この際使用する高分子化合物は、すでに記述した架橋成分を入れないで共重合を行ったものや、アニオン重合、酸分解により得たヒドロキシチレン系化合物の部分保護体が挙げられる。この場合、架橋を持つ高分子化合物と持たない高分子化合物の主鎖の基本骨格は必ずしも一致する必要はないが、一般に相溶性の点から似たような骨格を持つことが好ましい。

【0087】(G) 溶解制御剤

本発明のレジスト材料には、溶解速度調整用として溶解制御剤を添加ことができ、これによりコントラストを向上させることができる。溶解制御剤としては、平均

32

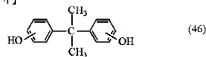
分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0088】なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、また、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

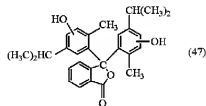
【0089】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物としては、すでに上記した一般式(15)～(23)の化合物のほか下記一般式(46)、(47)に例示したようなビスフェノール類、フタレイン類が好ましい。

【0090】

【化24】



(46)



(47)

【0091】ここで、溶解制御剤の酸不安定基として、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキシアルキル基等が挙げられる。

【0092】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物（溶解制御剤）の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0093】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0094】(H) 紫外線吸収剤

更に、本発明のレジスト材料には、紫外線吸収剤として波長248nmでのモル吸光率が10,000以下の化合物を配合することができる。これによって、反射率の異なる基板に対し、適切な透過率を有するレジストの設計・制御が可能となる。

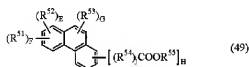
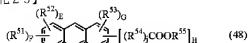
【0095】具体的には、ペンタレン、インデン、ナフ

33

タレン、アズレン、バブタレン、ピフェニレン、インダセン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフエナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、ブレイアデン、ヒセン、ペリレン、ベンタフェン、ベンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラキノン、アントロペンザンアントロン、2、7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9、10-ジメトキシアントラセン、9、10-ジメチルアントラセン、9-エトキシアントラセン、1、2-ナフトキノン、9-フルオレン、下記一般式(48)、(49)等の縮合多環炭化水素誘導体、オキサンテン-9-オーン、アントラレン、ベンゾオキサンテン等の縮合複素環誘導体、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアルペン、ジメチルスクエアレートの等のスクエアル誘導体等が挙げられる。

【0096】

【化2.5】



(式中、 R^{1-3} はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルキルシラン基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 R^4 は脂肪族原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸基原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸基原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 R^{56} は酸不安定基である。jは0又は1である。E、F、GはそれぞれE + F = 1の正の数、Hは1 ~ 1.0の正の数で、かつE + F + G + H ≤ 1.0を満足する。)

【0097】更に詳しくは、上記式(48)、(49)において、 $R^{31} \sim R^{35}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-

34

テーチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アマンチル基等の炭素数1~10のもの为好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1~8のもの为好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコシロキシ基としては、例えばメトキシアルキル基、1-エシロプロピル基、1-プロポキシエチル基、tert-ブトキシエチル基等の炭素数2~10のもの为好適であり、中でもメトキシエチル基、1-エシロキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアルフェニル基としては、フェニル基、p-ロベニル基、アリル基、p-テリル基のような炭素数2~4のもの为好適である。アリール基としては、フェニル基、シニル基、トルル基、クメンル基のような炭素数1~14のもの为好適である。

【0098】R⁵⁴は酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2個の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2個の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2個の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。なお、式中のjは0又は1であり、jが0の場合は-R⁵⁴-結合部は単結合となる。

【0099】酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、 sec -ブチレン基、 $-CH_2$ O -基、 $-CH_2$ CH_2 O -基、 $-CH_2$ O CH_2 -基のような炭素数1~10のもの好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、 $-CH_2$ O -基、 $-CH_2$ CH_2 O -基がよく好ましく用いられる。

【0100】酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1, 4-シクロヘキシレン基、2-オキサシクロヘキサン-1, 4-イレン基、2-チアシクロヘキサン-1, 4-イレン基のような炭素数5~10のものが挙げられる。

【1010】 酸素原子を含んでいてもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えば α -フェニル基、 α -ナフチル基、1, 2-キレン基、3, 6-イレン基、トルエン-2, 5-イレン基、1-クメン-2, 5-イレン基のうちの炭素数6-14のもの、或いは CH_2Ph -基、 $-\text{CH}_2\text{PhCH}_2\text{Ph}$ -基、 $-\text{OCH}_2\text{Ph}$ -基、 $-\text{OCH}_2\text{PhCH}_2\text{O}-$ 基 (Ph はフェニル基) 等の炭素数6-14のアリールキレン基が挙げられる。

50

【0102】また、 R^{55} は酸不安定基であるが、ここでいう酸不安定基とはカルボキシ基を酸の存在下で分解する 1 種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り特に限定されるものではない。

【0103】また、紫外線吸収剤としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、バンゾキノンジアド、ナフトキノンジアド、アントラキノンジアド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと 2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアド基含有化合物等を用いることもできる。

【0104】紫外線吸収剤として好ましくは、9-アントラセンカルボン酸 tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸 tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸 tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸 tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸 tert-テトラヒドロフラン、9-アントラセンカルボン酸 tert-テトラヒドロフラン、ナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの部分エステル化合物等を挙げることができる。

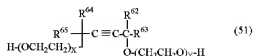
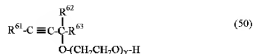
【0105】上記紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂 100 部に対して 0~10 部、より好ましくは 0.5~10 部、更に好ましくは 1~5 部であることが好ましい。

【0106】その他の添加剤更に、本発明のレジスト組成物にはアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【0107】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(50)、(51)で示されるものを好適に使用することができる。

【0108】

【化 26】



10 (式中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1~8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Y は 0 又は正数を示し、下記値を満足する。0 ≤ X ≤ 3.0、0 ≤ Y ≤ 3.0、0 ≤ X+Y ≤ 4.0 である。)

【0109】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール 61、サーフィノール 82、サーフィノール 104、サーフィノール 104E、サーフィノール 104H、サーフィノール 104A、サーフィノール TG、サーフィノール PC、サーフィノール 44
20 0、サーフィノール 465、サーフィノール 485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノール E 1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0110】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物 100 重量% 中 2 重量% 以下、好ましくは 0.01~2 重量%、より好ましくは 0.02~1 重量% である。0.01 重量% より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2 重量% より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0111】界面活性剤
本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができ。

【0112】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株) 製)、サーフロン「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株) 製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株) 製)、メガファック「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(大日本インキ工業(株) 製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株) 製) 等を挙げることができる。好ましくは、フロ
50

ラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0113】本発明のボジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.5〜2.0 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で60〜150℃、1〜10分間、好ましくは80〜120℃、1〜5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかけ、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザ、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1〜200 mJ/cm^2 程度、好ましくは10〜100 mJ/cm^2 程度となるように照射した後、ホットプレート上で60〜150℃、1〜5分間、好ましくは80〜120℃、1〜3分間ポストエクスポージャーバーク(PEB)する。更に、0.1〜5%、好ましくは2〜3%テトラメチルアンモニウムハイドロキシド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1〜3分間、好ましくは0.5〜2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254〜193nmの遠紫外線又はエキシマレーザ、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0114】

【発明の効果】本発明のボジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性、再現性にも優れている。従って、本発明のボジ型レジスト材料は、これらの特性より微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0115】

【実施例】以下、合成例と実施例、比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0116】

【合成例1】2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール146g、メタクリル酸クロリド250gを塩化メチレン1000g中に溶解し、窒素気流中で0℃に冷却した。これにトリエチルアミン300gを10℃を越えないように滴下した後、5〜10℃の間で3時間攪拌した。反応後、水500gを加えて1時間攪拌し、分液して有機相を得た。粗生成物を減圧下、溶媒及びトリエチルアミンを留去して粗生成物を得た。粗生成物は川口化学工業株式会社性アンジェワ-400を1%

加えて蒸留することにより、沸点90℃(0.5mm/Hg)の精製2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオンメタクリレート178g(収率63%)を得た。

【0117】【合成例2】 α , α , α' , α' -テトラメチル-1,4-ベンゼンジメタノール194g、メタクリル酸クロリド250gを塩化メチレン1000g中に溶解し、窒素気流中で0℃に冷却した。これにトリエチルアミン300gを10℃を越えないように滴下した後、5〜10℃の間で3時間攪拌した。反応後、水500gを加えて1時間攪拌し、分液して有機相を得た。これを減圧下、溶媒及びトリエチルアミンを留去して粗生成物を得た。粗生成物を酢酸エチル100gに加熱溶解した後、ヘキサジオン500gを加えて結晶化させ、それを減圧濾過することにより、精製 α , α , α' , α' -テトラメチル-1,4-ベンゼンジメタジメタクリレート281g(収率85%)を得た。

【0118】【合成例3】p-アセトキシチレン2.7g、 α -ブチルメタクリレート7.1g、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオンメタクリレート2.8gをジオキサン80gに溶解した後、窒素ガスにより1時間バブリングした。更にこの溶液に2,2'-アゾビスブチロニトリル3gを加えて70℃で15時間重合した。重合終了後、反応液を攪拌下に多量のヘキサジオンに滴下し、重合体を固体とした。次いでこれをエタノール80gに懸濁し、4-ジメチルアミノピリジン1gを加えて、窒素気流中で18時間還流した。反応終了後、反応液を冷却し、酢酸1gを加えて中和した後、攪拌下に多量の水の中に滴下して、アセチル基がすべて加水分解された重合体を得た。これをアセトン60gに溶解し、攪拌下に多量の水に滴下して、再び固体とする操作を2回繰り返したのち、得られたポリマーを減圧下、60℃で24時間乾燥することにより、白色の共重合体15.2gを得た。GPC分析の結果、 $M_w=32000$ であり、NMRよりp-ヒドロキシチレン- α -ブチルメタクリレート:2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオンメタクリレートの重合比は6:8:2:7:5であった。これを樹脂Aとする。

【0119】【合成例4】p-アセトキシチレン2.7g、 α -ブチルメタクリレート7.1g、 α , α , α' , α' -テトラメチル-1,4-ベンゼンジメタジメタクリレート3.3gをジオキサン80gに溶解した後、窒素ガスにより1時間バブリングした。更にこの溶液に2,2'-アゾビスブチロニトリル3gを加えて70℃で15時間重合した。重合終了後、反応液を攪拌下に多量のヘキサジオンに滴下し、重合体を固体とした。次いでこれをエタノール80gに懸濁し、4-ジメチルアミノピリジン1gを加えて、窒素気流中で18時間還流した。反応終了後、反応液を冷却し、酢酸1gを加えて中和した後、攪拌下に多量の水の中に滴下して、アセチル基がすべて加水分解された重合体を得た。これをア

セトン60gに溶解し、攪拌下に多量の水に滴下して、再び固体とする操作を2回繰り返したのち、得られたポリマーを減圧下、60℃で24時間乾燥することにより、白色の共重合体16.1gを得た。GPC分析の結果、 $M_w = 28000$ であり、NMRよりp-ヒドロキシスチレン：t-ブチルメタクリレート：a, a, a'-ネトラメチル-1, 4-ベンゼンジメチルジメタクリレートの重合比は67：27：6であった。これを樹脂Bとする。

【0120】【合成例5】p-アセトキシスチレン21.1g、t-ブチルメタクリレート7.1g、a, a, a'-ネトラメチル-1, 4-ベンゼンジメチルジメタクリレート3.3g、スチレン1gをジオキサン80gに溶解した後、窒素ガスにより1時間バブリングした。更にこの溶液に2, 2'-アゾビスブチロニトリル3gを加えて70℃で15時間重合した。重合終了後、反応液を攪拌下に多量のヘキサンに滴下し、重合体を固体とした。次いでこれをエタノール80gに懸濁し、4-ジメチルアミノピリジン1gを加えて、窒素気流下で18時間還流した。反応終了後、反応液を冷却し、酢酸1gを加えて中和した後、攪拌下に多量の水の中に滴下して、アセチル基がすべて加水分解された重合体を得た。これをアセトン60gに溶解し、攪拌下に多量の水に滴下して、再び固体とする操作を2回繰り返したのち、得られたポリマーを減圧下、60℃で24時間乾燥することにより、白色の共重合体16.3gを得た。GPC分析の結果、 $M_w = 29000$ であり、NMRよりp-ヒドロキシスチレン：t-ブチルメタクリレート：a, a, a'-ネトラメチル-1, 4-ベンゼンジメチルジメタクリレート：スチレンの重合比は63：27：5：5であった。これを樹脂Cとする。

【0121】【合成例6】2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジオール146g、ピリジン160gを塩化メチレン1000g中に溶解し、窒素気流下で0℃に冷却した。これに5℃を越えないようにクロロ酢酸クロリド226gを滴下した後、5~10℃の間で2時間攪拌した。反応後、水500gを加えて1時間攪拌し、分液して有機相を得た。これを減圧下、溶媒を留去して粗生成物を得た。これの減圧蒸留を行うことにより、沸点110℃（1.5mmHg）の精製2, 5-ジメチルヘキサ-2, 5-ジ（クロロアセテート）125gを得た。

【0122】【合成例7】樹脂C12.6gをDMF50gに溶解し、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジ（クロロアセテート）1.8g、炭酸カリウム2gを加

えて窒素気流下60℃で6時間加熱した。反応終了後、反応液を冷却し、攪拌下に多量の水の中に滴下して架橋基の導入された重合体を得た。GPC分析の結果、 $M_w = 20000$ であり、NMRより2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジ（クロロアセテート）導入率は5%であった。これを樹脂Dとする。

【0123】【比較合成例】p-アセトキシスチレン22.7g、t-ブチルメタクリレート8.5gをジオキサン80gに溶解した後、窒素ガスにより1時間バブリングした。更にこの溶液に2, 2'-アゾビスブチロニトリル3gを加えて70℃で15時間重合した。重合終了後、反応液を攪拌下に多量のヘキサンに滴下し、重合体を固体とした。次いでこれをエタノール80gに懸濁し、4-ジメチルアミノピリジン1gを加えて、窒素気流下で18時間還流した。反応終了後、反応液を冷却し、酢酸1gを加えて中和した後、攪拌下に多量の水の中に滴下して、アセチル基がすべて加水分解された重合体を得た。これをアセトン60gに溶解し、攪拌下に多量の水に滴下して、再び固体とする操作を2回繰り返したのち、得られたポリマーを減圧下、60℃で24時間乾燥することにより、白色の共重合体15.5gを得た。GPC分析の結果、 $M_w = 15000$ であり、NMRよりp-ヒドロキシスチレン：t-ブチルメタクリレートの重合比は76：24であった。これを樹脂Eとする。

【0124】【実施例、比較例】本発明のポリマー及び比較対照ポリマーと酸発生剤と塩基性物質をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解し、レジスト組成物を調合し、更に各組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液を調製した。

【0125】得られたレジスト液を、シリコンウエハーにDUV-18（日産化学製）を55nm製膜してKrF光（248nm）で反射率を1%以下に抑えた基盤上にスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現象を行うことにより、ボジ型のパターンを得た。

【0126】得られた結果を表1に示す。なお、解像度は0.3μmのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【0127】

【表1】

| | 液晶組成物 括弧内:組成比(単位:重量部) | | | | |
|-------|-----------------------|--------------------------|----------------|------------|----|
| | ベース樹脂 | 酸発生剤 | 塩基性化合物 | 溶解度 | 形状 |
| 実施例 1 | 樹脂 A | トリフェニルスルホン p -トルエンスルホン | トリ- n -ブチルアン | 0.22 μ | 矩形 |
| 実施例 2 | 樹脂 B | トリフェニルスルホン p -トルエンスルホン | トリ- n -ブチルアン | 0.22 μ | 矩形 |
| 実施例 3 | 樹脂 C | トリフェニルスルホン p -トルエンスルホン | トリ- n -ブチルアン | 0.22 μ | 矩形 |
| 実施例 4 | 樹脂 D | トリフェニルスルホン p -トルエンスルホン | トリ- n -ブチルアン | 0.22 μ | 矩形 |
| 比較例 | 樹脂 E | トリフェニルスルホン p -トルエンスルホン | トリ- n -ブチルアン | 0.24 μ | 矩形 |

フロントページの続き

- (72) 発明者 武田 隆信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72) 発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

- (72) 発明者 大澤 洋一
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
- (72) 発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA10 AB16
AC04 AD03 CB06 CB13 CB14
CB16 CB41 CB43 CB45 CB53
CC03 EA04 FA07 FA12 FA17